n° d'ordre 28

THÈSE

PRÉSENTÉE

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE BESANÇON

POUR OBTENIR LE TITRE DE

DOCTEUR INGÉNIEUR

PAR

Jean BERGER

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES MÉCANISMES DE QUELQUES RÉACTIONS INTÉRESSANT LA CHIMIE DES HUILES SICCATIVES

Soutenue le 11 Juillet 1968 devant la Commission d'Examen :

MM.	R. JACQUEMAIN	Président
	J. L. BERNARD	Examinateurs
	E. CERUTTI	

A la mémoire de mes Parents

A Geneviève et Etienne BERGER

avec ma profonde reconnaissance

A ma femme.

A mon fils.

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

AVANT-PROPOS

Cette étude sur l'autoxydation a été commencée il y a plus de 25 ans. Les difficultés résultant de la guerre et du manque total d'informations sur les travaux effectués sur ce sujet en dehors de nos frontières, s'ajoutaient à la complexité extrême de cette réaction. J'ai donc abandonné pendant de nombreuses années l'espoir de pouvoir atteindre le but fixé.

C'est grâce aux encouragements que Monsieur le Doyen JACQUEMAIN m'a prodigués que j'en ai entrepris à nouveau la réalisation. Malheureusement, par suite de mes activités professionnelles et aussi à cause de l'abondance des recherches poursuivies dans tous les pays depuis 25 ans, il ne m'était pas possible d'y apporter des données expérimentales nouvelles. Par contre, j'ai pu effectuer quelques essais très simples concernant la polymérisation thermique des huiles siccatives.

La Commission d'Examen a bien voulu tenir compte de ces circonstances.

Je prie donc Monsieur le Doyen JACQUEMAIN de trouver ici l'expression de ma profonde gratitude.

A Messieurs les Professeurs qui ont examiné ce travail avec bienveillance, j'exprime toute ma reconnaissance.

Il m'est aussi très agréable de remercier pour leur précieuse collaboration Mademoiselle M. TISSERAND, Chef de Travaux, Monsieur G. BETANT, Mademoiselle M. CERF (Madame G. BETANT), Monsieur J. BOULAY et Monsieur REVERDY J.C.

I N T R O D U C T I O N

L'origine de l'emploi des huiles siccatives dans les peintures doit être attribuée à des artistes-peintres.
Les "peintures grasses" ainsi obtenues sont déjà mentionnées dans des manuscrits du X^{ème} et XII^{ème} siècles. Leur usage se généralise surtout pendant la Renaissance, mais les artisans-peintres restent réfractaires à cette technique jusqu'au XVIII^{ème} siècle, quand prend naissance l'industrie des peintures. (1).

A ses débuts, l'industrie des peintures s'adressait presque exclusivement à l'huile de lin. De nos jours, on utilise de plus en plus des liants de synthèse, mais aussi de l'huile de bois de Chine extraite des amandes d'Aleurites, des huiles d'Oïticica et de Soya, de l'huile de Ricin ayant subie une réaction de déshydratation, des huiles de poissons, etc.

Les constituants principaux des huiles siccatives sont des triglycérides d'acides gras en C_{18} dont la plus grande partie est fortement insaturée. L'indice d'iode des huiles siccatives est compris entre 125 (soya) et 220 (huile de bois de Chine).

Dès le début des études chimiques, il a été reconnu l'influence de l'insaturation sur les propriétés siccatives. Mais les formules chimiques des acides gras constitutifs n'étaient pas bien connues, de même que les réactions qu'ils subissaient.

On admet actuellement que la siccativité des huiles est liée à la possibilité de formation de réseaux macromoléculaires par l'union de molécules polyfonctionnelles. Les réactions conduisant aux macromolécules - constituants principaux des pellicules d'huiles sèches - sont :

1/ l'autoxydation, créant des ponts d'oxygène entre les molécules triglycéridiques ;

2/ des réactions d'addition, telles que dièniques de DIELS-ALDER. Ces réactions d'addition sont, d'ailleurs, consécutives à celle d'autoxydation.

Le phénomène de l'autoxydation a été étudié par de nombreux chimistes et le comportement curieux de ces réactions a inspiré des théories et des interprétations fort variées.
Etant donné l'importance de l'action exercée par l'oxygène atmosphèrique sur le sèchage des huiles siccatives, il est utile d'en représenter le mécanisme probable, de même que celui de l'autoxydation. La complexité du problème ainsi posé exige l'étude comparée des données de la littérature chimique. C'est ce que nous essayerons de faire dans la deuxième partie de ce travail.

La première partie est consacrée à l'étude du mécanisme de la réaction de polymérisation thermique de ces mêmes huiles. L'opération par laquelle on effectue la polymérisation est appelée "cuisson" dans l'industrie des peintures et le produit en est une "standolie" de viscosité plus ou moins élevée suivant la température et la durée de la réaction. Les standolies sont très utilisées dans la préparation des peintures grasses car elles leur communiquent une tenue améliorée aux agents destructeurs et un brillant élevé permettant l'obtention des laques. Le mécanisme de cette réaction nous a paru plus simple que celui de l'autoxypolymérisation, ce qui explique que nous commençons cette étude par la polymérisation thermique.

-.-.-.-.-

PREMIERE PARTIE

Polymérisation thermique des huiles siccatives

Les acides gras dont dérivent les triglycérides entrant dans la composition de l'huile de lin sont :

acide stéarique (environ 10 %) :

$$CH_3-(CH_2)_{16}-CO_2H$$

acide oléique (de 8 à 12 %) :

$$CH_3-(CH_2)_7-CH=CH-(CH_2)_7-CO_2H$$

acide linoléique (de 33 à 42 %) :

$$CH_3-(CH_2)_4-CH=CH-CH_2-CH=CH-(CH_2)_7-CO_2H$$

acide linolénique (de 36 à 42 %) :

$$CH_3-CH_2-CH=CH-CH_2-CH=CH-CH_2-CH=CH-(CH_2)_7-CO_2H$$

Pour l'huile de bois de Chine le constituant principal est la triglycéride de
l'acide éléostéarique :

$$CH_3-(CH_2)_3-CH=CH-CH=CH-CH=CH-(CH_2)_7-CO_2H$$

à 3 doubles liaisons conjuguées.

L'huile d'Oïticica doit ses propriétés siccatives aux triglycérides de l'acide licanique :

$$CH_3-(CH_2)_3-CH=CH-CH=CH-CH=CH-(CH_2)_4-CO-(CH_2)_2-CO_2H$$

à fonction cétonique et à 3 doubles liaisons en positions conjuguées.

Quand on soumet les huiles siccatives à l'action de la chaleur vers 280° - 300° C, elles subissent un accroissement de leur viscosité en fonction du temps. La réaction chimique qui se produit à ces températures peut conduire jusqu'à la gélification, c'est à dire jusqu'à l'obtention d'une masse caoutchouteuse, infusible, insoluble.
Le temps nécessaire à la gélification dépend de la nature de l'huile (de sa composition chimique).

A 280° C, il est de quelques minutes (de 3 à 20 minutes) pour les huiles à systèmes de 3 doubles liaisons conjuguées ; telles que les huiles d'Oiticica et de bois de Chine ; et il est de plusieurs heures (20 à 30 heures) pour les huiles à systèmes de doubles liaisons non conjuguées ; telles que les huiles de lin, soya ou de cameline.

-.-.-.-.-

I. La structure et les poids moléculaires moyens des polymères thermiques (standolies) de l'huile de lin.

La polymérisation thermique des huiles siccatives est rendue possible par l'existence dans la molécule de triglycéride de 2 ou 3 groupements présentant chacun au moins 2 doubles liaisons. On dit que la molécule est polyfonctionnelle et permet - par suite d'une série de dimérisations - la formation de macromolécules tridimensionnelles.
Si l'on désigne par A_1 la molécule de triglycéride monomère ; par A_2 ; A_3 ; etc. les molécules de dimère, trimère, etc., on peut écrire les réactions :

dans un premier temps

$$A_1 + A_1 \longrightarrow A_2$$

suivie par

$$A_1 + A_1 \longrightarrow A_2$$

$$A_1 + A_2 \longrightarrow A_3$$

$$A_2 + A_2 \longrightarrow A_4$$

etc.

Ainsi avec l'avancement de la standolisation la structure en devient de plus en plus complexe. Cette hétérogénéité moléculaire caractérise d'une manière générale tous les hauts-polymères de synthèse. On sait, d'autre part, que les propriétés rhéologiques et les caractéristiques pratiques

de ces substances sont étroitement liées à la structure chimique du motif monomérique et au degré de polymérisation défini par le poids moléculaire moyen. Il existe des méthodes différentes permettant la mesure des poids moléculaires. Les définitions mathématiques ne correspondent pas dans les divers procédés pour exprimer la moyenne. Il en résulte que les poids moléculaires moyens des substances à structures hétérogènes, telles que les standolies, dépendent des méthodes de mesure et de la définition mathématique afférente à la méthode.
Les définitions les plus simples des poids moléculaires moyens sont :

- poids moléculaire moyen en nombre, déterminé par les lois de Raoult, osmométrie, etc.
- poids moléculaire moyen en poids, mesuré par viscosimétrie.

Soit une standolie formée de :

n_1 molécules A_1 de poids moléculaire M_1
n_2 " A_2 " " M_2
n_3 " A_3 " " M_3

Le poids moléculaire moyen en nombre est donné par :

$$M = \frac{n_1M_1 + n_2M_2 + n_3M_3}{n_1 + n_2 + n_3}$$

de même que le poids moléculaire moyen en poids sera :

$$m = \frac{n_1M_1^2 + n_2M_2^2 + n_3M_3^2}{n_1M_1 + n_2M_2 + n_3M_3}$$

Il est à remarquer que n_1M_1 ; n_2M_2 ; n_3M_3 ; représentent respectivement les masses des espèces A_1 ; A_2 ; A_3 ; en désignant ces masses par a ; b ; c ; nous aurons comme expressions des poids moléculaires moyens :

$$M = \frac{a + b + c}{n_1 + n_2 + n_3}$$

$$m = \frac{aM_1 + bM_2 + cM_3}{a + b + c}$$

En posant :

a + b + c = P, où P représente le poids total, nous aurons :

$$M = \frac{P}{N}, \text{ avec } N = n_1 + n_2 + n_3$$

$$m = \frac{aM_1 + bM_2 + cM_3}{P}$$

Le poids moléculaire moyen pondéral obéissant à la loi des mélanges, deux standolies mélangées dans des proportions pondérales a et b donneront :

$$m = \frac{am_1 + bm_2}{a + b}$$

Au cours de la polymérisation thermique, la masse réactionnelle reste constante (en faisant abstraction de la décomposition et de la volatilisation d'une faible partie). Par conséquent, on peut définir cette masse par les conditions initiales.

En prenant ainsi une molécule-gramme de monomère de triglycéride, nous aurons :

/ 1 / $\qquad M = \frac{1}{N}$

et $\qquad m = \frac{aM_1 + bM_2 + cM_3}{1}$

Pour trouver la relation mathématique entre M et m il est nécessaire de rechercher celles qui relient N respectivement à M et m.

Pour M cette relation est donnée par la définition, c'est à dire par l'équation / 1 /.

Pour m la recherche de l'égalité : $m = f(N)$ est plus compliquée et nécessite la connaissance du poids moléculaire moyen en poids du polymère obtenu pendant le temps dt très court.

Soit A_i et A_j les espèces moléculaires qui réagissent l'une sur l'autre, nous admettons le type de réaction suivant :

$$zA_i + zA_j \longrightarrow zA_{i+j}$$

où z est le nombre des molécules et i et j sont des indices indiquant que A_i et A_j sont formés respectivement de i et de j monomères de A.

Soit, dans ces conditions, une standolie de masse P = 1 et composée de :

n_1 molécules de A_1 de poids moléculaires M_1

n_2 " A_2 " " M_2

n_3 " A_3 " " M_3

Soit 2q le nombre (très petit) des molécules ayant réagi pendant le dt très court.

Nous désignons par z_1 ; z_2 ; z_3 les fractions moléculaires des espèces A_1 ; A_2 ; A_3

Nous avons :

$$z_1 + z_2 + z_3 = Z = 1$$

La réaction d'addition pourra donc être représentée par :

$$2q\ (z_1A_1 + z_2A_2 + z_3A_3) =$$
$$qz_1\ (z_1A_{1+1} + z_2A_{2+1} + z_3A_{3+1})$$
$$+\ qz_2\ (z_1A_{1+2} + z_2A_{2+2} + z_3A_{3+2})$$
$$+\ qz_3\ (z_1A_{1+1} + z_2A_{2+3} + z_3A_{3+3})$$

Le poids moléculaire moyen en nombre M_p du polymère obtenu sera donc :

$$M_p = \frac{\begin{array}{l} qz_1 \,((z_1(M_1+M_1) + z_2(M_2+M_1) + z_3 (M_3+M_1))) \\ + \\ qz_2 \,((z_1(M_1+M_2) + z_2(M_2+M_2) + z_3 (M_3+M_2))) \\ + \\ qz_3 \,((z_1(M_1+M_3) + z_2(M_2+M_3) + z_3 (M_3+M_3))) \end{array}}{q(z_1 + z_2 + z_3)}$$

d'où l'on obtient :

$$M_p = \frac{2(z_1+ z_2+ z_3)(z_1M_1+ z_2M_2+ z_3M_3)}{z_1+ z_2 + z_3}$$

Nous avons vu que $z_1 + z_2 + z_3 = 1$

on sait, d'autre part, qu'il y a les égalités :

$$z_1 = \frac{n_1}{N} \; ; \; z_2 = \frac{n_2}{N} \; ; \text{ et } z_3 = \frac{n_3}{N}$$

Par conséquent l'équation ci-dessus devient :

$$M_p = \frac{2(n_1M_1+ n_2M_2+ n_3M_3)}{N} = \frac{2P}{N} = \frac{2}{N} = 2M$$

c'est à dire que le poids moléculaire moyen en nombre est celui d'un dimère.

Le poids moléculaire moyen pondéral m_p du polymère obtenu sera :

$$m_p = \frac{\begin{array}{l} qz_1 \,((z_1(M_1+M_1)^2 + z_2(M_2+M_1)^2 + z_3(M_3+M_1)^2)) \\ + \\ qz_2 \,((z_1(M_1+M_2)^2 + z_2(M_2+M_2)^2 + z_3(M_3+M_2)^2)) \\ + \\ qz_3 \,((z_1(M_1+M_3)^2 + z_2(M_2+M_3)^2 + z_3(M_3+M_3)^2)) \end{array}}{\begin{array}{l} qz_1 \,((z_1(M_1+M_1) + z_2(M_2+M_1) + z_3(M_3+M_1))) \\ qz_2 \,((z_1(M_1+M_2) + z_2(M_2+M_2) + z_3(M_3+M_2))) \\ qz_3 \,((z_1(M_1+M_3) + z_2(M_2+M_3) + z_3(M_3+M_3))) \end{array}}$$

En effectuant les opérations, on obtient :

$$m_p = \frac{2q(z_1M_1^2 + z_2M_2^2 + z_3M_3^2)(z_1 + z_2 + z_3) + 2q(z_1M_1 + z_2M_2 + z_3M_3)^2}{2q(z_1M_1 + z_2M_2 + z_3M_3)(z_1 + z_2 + z_3)}$$

La fraction précédente peut être mise sous la forme :

$$m_p = \frac{z_1M_1^2 + z_2M_2^2 + z_3M_3^2}{z_1M_1 + z_2M_2 + z_3M_3} + z_1M_1 + z_2M_2 + z_3M_3$$

En se rappelant que :

$$\frac{z_1M_1^2 + z_2M_2^2 + z_3M_3^2}{z_1M_1 + z_2M_2 + z_3M_3} = m = \text{poids moléculaire moyen pondéral initial de la standolie}$$

où m est exprimé en molécule-gramme

on peut dire que le poids moléculaire moyen en poids du polymère obtenu pendant le temps dt très court est égal au poids moléculaire moyen pondéral de la standolie dont il est issu augmenté de l'unité de masse réactionnelle.

C'est à dire que nous avons :

$m_p = m + P$

En se conformant aux conventions faites plus haut avec

$NM = P = 1$

le poids moléculaire moyen pondéral du polymère devient

$m_p = m + 1$

Il est évident qu'en utilisant la loi des mélanges, il devient possible de faire le calcul de l'accroissement du poids moléculaire subi par la standolie.

Sachant que pour 2dN molécules disparues de la standolie initiale il se forme dN molécules de polymère, on aura :

$$m + dm = \frac{(N - 2dN)Mm + 2dNM(m + 1)}{NM}$$

où NM = 1 = masse de la standolie, et

2dNM = masse du polymère

On en tire que :

/ 2 / dm = 2dNM

On sait que $M = \frac{1}{N}$

et que N diminue quand M augmente

par conséquent l'équation / 2 / devient :

$$/ 3 / \quad dm = \frac{-2dN}{N} \; ; \text{ et } \frac{-dN}{N} = 0,5\ dm$$

D'autre part on sait que

$$M = \frac{1}{N} \; ; \text{ d'où } \frac{dM}{-dN} = \frac{1}{N^2}$$

et $\frac{dm}{-dn} \times \frac{-dN}{dM} = \frac{dm}{dM}$; on en tire :

$$/ 4 / \quad \frac{dm}{dM} = \frac{2N^2}{N} = 2N = \frac{2}{M}$$

En résumé, les grandeurs N ; M ; m ; sont reliées par les équations différentielles suivantes :

$$dM = \frac{-dN}{N^2} \; ; \qquad dm = \frac{-2dN}{N} \; ; \qquad dm = \frac{2dM}{M} \; ;$$

Par intégration l'on obtient :

$$/ 5 / \quad \log \frac{M_2}{M_1} = 0,5(m_2 - m_1) \; ; \text{ et } \frac{M_2}{M_1} = e^{0,5(m_2 - m_1)}$$

On voit immédiatement que le rapport $\frac{M_2}{M_1}$ ne dépend pas de l'unité employée pour exprimer le poids moléculaire moyen en nombre. Il n'en est pas de même de la quantité $e^{0,5(m_2 - m_1)}$ et il y a lieu de rechercher le système d'unités convenable pour que ces équations restent valables.

Soit X et Y les poids moléculaires moyens en nombre et en poids dans un système d'unités arbitrairement choisi, et que l'on ait :

$M = kX$ et $m = kY$

On obtient ainsi les égalités suivantes :

$dM = kdX$; $dm = kdY$; et

$$\frac{M_2}{M_1} = \frac{kX_2}{kX_1} = \frac{X_2}{X_1} = e^{0,5(m_2 - m_1)} = e^{0,5K(Y_2 - Y_1)}$$

A ceci correspond l'équation différentielle :

$dX = 0,5ke^{0,5kY}dY$

D'autre part l'on a

$$\frac{dY}{dX} = \frac{kdY}{kdX} = \frac{dm}{dM} = \frac{2}{M} \quad ; \text{ et } \quad \frac{dX}{dY} = 0,5M$$

Par conséquent, on a les égalités :

$$\frac{dX}{dY} = 0,5ke^{0,5kY_1} = 0,5M_1$$

où Y_1 et M_1 sont les valeurs correspondantes

Y étant exprimé dans un système arbitrairement choisi, on peut poser :

$Y_1 = M_1 = 1$

Dans ces conditions l'équation ci-dessus devient :

$0,5ke^{0,5k} = 0,5$

Le calcul effectué on trouve que :

$0,5k \neq 0,35$

Ce qui nous conduit aux équations suivantes :

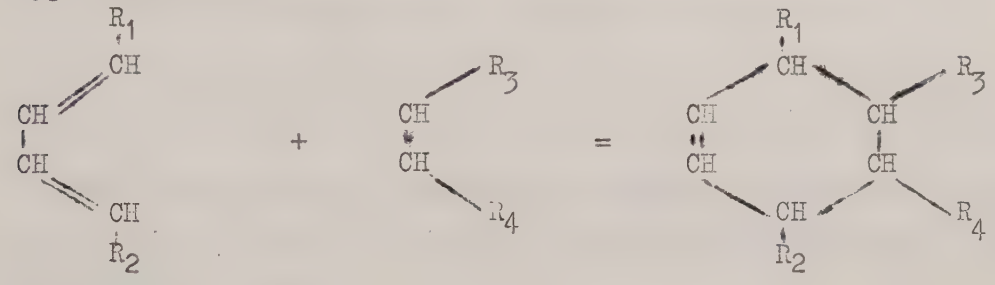
/ 6 / $$\frac{X_2}{X_1} = \frac{M_2}{M_1} = M_2 = e^{0,5m_1}\left(\frac{m_2}{m_1} - \frac{m_1}{m_1}\right) = e^{0,35(Y_2 - Y_1)} = e^{0,35(Y_2 - 1)}$$

où $M_1 = Y_1 = 1$; et représentent les poids moléculaires en nombre et en poids du triglycéride monomère.

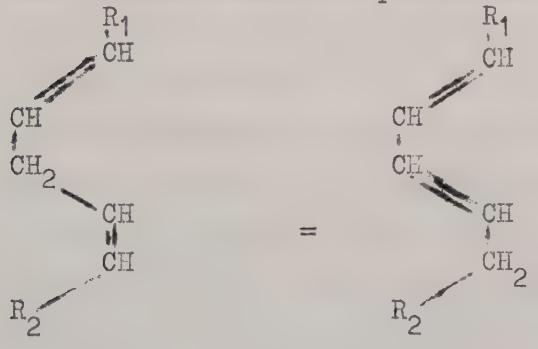
-.-.-.-.-.-.-.-.-

II. Le mécanisme de la réaction de polymérisation thermique de de l'huile de lin.

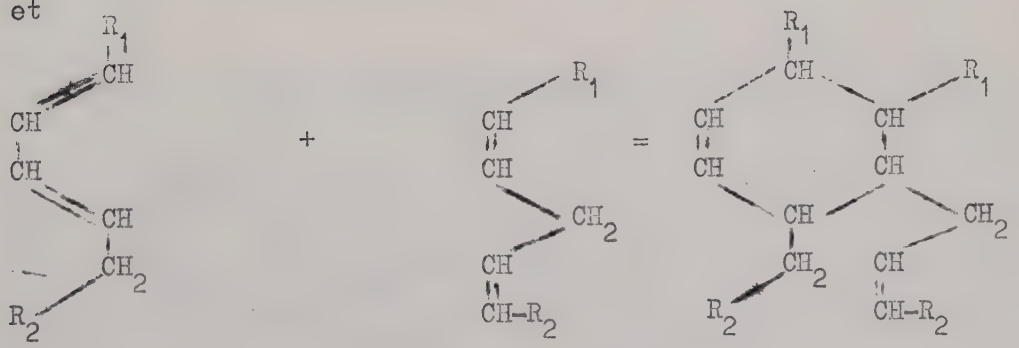
On admet actuellement que la polymérisation thermique des huiles siccatives à doubles-liaisons conjuguées, telles que les huiles de bois de Chine et d'Oïticica, s'effectue par une suite de réactions d'addition du type Diels-Alder :



KAPPELMEIER (2) a émis l'hypothèse que la polymérisation de l'huile de lin relève du même mécanisme chimique après avoir subi la transposition des doubles-liaisons en positions conjuguées :



et



Ainsi, en désignant par A la molécule initiale ayant des doubles-liaisons non conjuguées, par B celle à doubles-liaisons conjuguées et par C la molécule obtenue par la réaction d'addition, nous avons la suite des réactions :

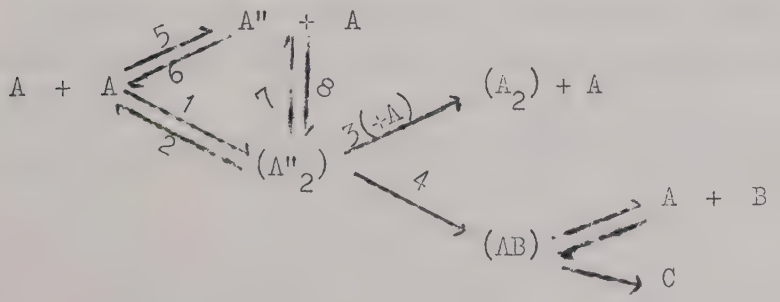
$$A \longrightarrow B \; ; \quad \text{et} \quad A + B \longrightarrow C$$

J. PETIT (3) par oxydation ménagée des produits de la polymérisation thermique a pu obtenir des composés aromatiques démontrant ainsi l'existence de cycles en C_6 conformément à l'hypothèse de Kappelmeier.

D'autres chimistes ont tenté de vérifier cette supposition par des études cinétiques portant sur la dimérisation des monoesters linoléiques.

Il résulte des mesures effectuées par PASCHKE et WHEELER (4) que la dimérisation du linoléate de méthyle a une allure monomoléculaire à 270° C et bimoléculaire à 290° C.
De leur côté, RUSHMAN et SIMPSON (5) ont établi que les vitesses initiales de cette réaction indiquent un mécanisme bimoléculaire et des dimères ont pris naissance sans que la transposition préalable des doubles-liaisons ait pu être mise en évidence par la présence de molécules de monoesters ayant subi cette réaction.
On peut expliquer ces résultats par une hypothèse assez simple. On peut admettre que lors de l'activation par choc entre deux molécules, il se forme une association moléculaire activée. La désactivation s'effectue soit par dissociation - chacune des molécules constituantes emporte une partie de l'énergie d'activation - soit par chocs désactivants, conformément à la théorie des réactions monomoléculaires.

On a ainsi le schéma réactionnel suivant :



où A représente la molécule de monoester initiale

A" " " " " activée

B " " " à doubles-liaisons transposées

C " " de dimère

(A_2) " l'association moléculaire

$(A_2")$ " " " activée

La concentration de l'association moléculaire activée, dont dépend la vitesse de la réaction, peut être obtenue en égalant les vitesses de formation et de destruction. On a, en tenant pour négligeables les réactions 5 ; 6 ; 7 ; et 8 :

$$K_1\{A\}^2 = k_2\{(A_2)"\} + k_3\{(A_2)"\}\{A\} + k_4\{(A_2)"\}$$

Ce qui donne :

$$\{(A_2)"\} = \frac{k_1\{A\}^2}{k_2 + k_4 + k_3\{A\}}$$

Dans ces conditions, la concentration $\{(A_2)"\}$ des complexes activés sera proportionnelle à la concentration $\{A\}$ des monoesters initiaux ou au carré de celle-ci, suivant que $k_3\{A\}$ est beaucoup plus grande que $k_2 + k_4$ ou, au contraire, $k_3\{A\}$ est négligeable devant la somme des deux constantes.

On voit aussi que la molécularité de la réaction peut varier avec la température, car ce facteur doit agir inégalement sur les différentes réactions envisagées.

La vérification expérimentale de cette hypothèse nous paraît très difficile. Les études cinétiques par les méthodes habituelles n'ayant pas permis d'élucider le mécanisme de la polymérisation thermique, il nous a paru intéressant d'en rechercher la relation avec l'évolution de la viscosité au cours de cette réaction.

En particulier, CANNEGIETER (6) a trouvé empiriquement que le logarithme

de la viscosité de l'huile de lin varie linéairement en fonction du temps réactionnel :

$$\log.\eta_2 - \log.\eta_1 = k(T_2 - T_1)$$

où η_2 et η_1 sont les viscosités aux instants T_2 et T_1.

Cette relation peut être mise sous la forme différentielle :

$$\frac{d\eta}{\eta} = kdT$$

où $d\eta$ représente l'accroissement de la viscosité pendant le temps dT très court.

Pendant ce même temps, il s'est formé par unité de volume un peu de dimère d'un poids g :

$$g = -2dNM$$

où -dN représente le nombre de molécules disparues (= au nombre de molécules de dimères formées) et M est le poids moléculaire moyen en nombre (donc 2M est le poids moléculaire moyen en nombre du dimère).

Nous admettons que la solution de ce dimère dans le monomère obéit à la loi d'EINSTEIN à la constante k près.

La loi d'Einstein s'écrit :

$$\frac{\eta_2 - \eta_1}{\eta_1} = kV$$

où η_1 est la viscosité du solvant pur et η_2 la viscosité de la solution et V est le volume de la substance dissoute, composée de molécules à forme sphérique. Le volume étant proportionnel au poids, on peut effectuer cette substitution moyennant la variation de la constante k. Par conséquent, cette loi appliquée à la solution de dimère dans le monomère que constitue une standolie à l'instant T + dT devient :

$$\frac{\eta_2 - \eta_1}{\eta_1} = kg = \frac{d\eta}{\eta} = -2kdNM$$

d'où / 7 / $$\frac{d\eta}{\eta} = \frac{-2kdN}{N} = k_1 dm = k_2 dT$$

conformément aux équations / 2 / et / 3 /

L'équation / 7 / indique que la polymérisation thermique de l'huile de lin a une allure monomoléculaire., ce qui est conforme à l'hypothèse de Kappelmeier.

Une preuve expérimentale des égalités / 7 / est signalée par SIGWALT (7) en faisant état d'une remarque de SUTTON (8) :

"Sutton tire de la première loi (celle de Cannegieter) une conclusion intéressante, d'autant plus qu'il suffit que la loi soit vérifiée approximativement au début de la standolisation, des mécanismes secondaires pouvant ensuite intervenir. Il se base sur une observation de Von MIKUSCH selon laquelle il y a une variation linéaire entre le logarithme de η et la composition d'un mélange de standolies. Si l'on admet donc que, lors de la standolisation, la fraction polymérisée se dissout dans la fraction non polymérisée comme dans le cas d'un mélange de standolies, la courbe du logarithme de η en fonction du temps indique alors réellement le progrès de la polymérisation. Cette courbe étant une droite, ceci semble indiquer une augmentation linéaire de la concentration de la fraction polymérisée en fonction du temps, ce qui tend à justifier l'hypothèse d'une réaction intermoléculaire prépondérante dès le début de la réaction".

Mais on peut aller plus loin dans ce raisonnement, et considérons le début de la réaction :

$$A_1 + A_1 = A_2$$

d'après ce qui précède, la concentration en poids de A_2 s'accroît linéairement en fonction du temps ; par conséquent, nous avons :

$$v = \frac{d\left(A_2 \right)}{dT} = k_1$$

D'autre part nous avons vu que la relation de Cannegieter peut s'écrire :

$$\frac{d\eta}{\eta} = kdT$$

ce qui donne :

$$\frac{d\eta}{\eta} = d\left\{ A_2 \right\} = kdT$$

Or, $d\left\{ A_2 \right\} = -2dN$ (la concentration du dimère étant exprimée ici par son poids).

L'on sait aussi que $N = \frac{1}{N}$ par définition. Ce qui donne :

$$\frac{d\eta}{\eta} = \frac{-2dN}{N} = kdT.$$

De plus, il est à remarquer que la règle empirique de Von Mikusch est représentée par la relation mathématique :

$$a\log.\eta_1 + b\log.\eta_2 = (a + b)\log\eta_3$$

où a et b représentent les poids des standolies de viscosités η_1 et η_2 tandis que η_3 est la viscosité du mélange obtenu. La relation de Von Mikusch est valable quel que soit le système d'unités employé - Il est évident qu'en choisissant convenablement ces unités, on peut écrire :

$$a\frac{\log\eta_1}{\log\eta_3} + b\frac{\log\eta_2}{\log\eta_3} = a + b$$

Le poids moléculaire moyen en poids de ce mélange devient :

$$am_1 + bm_2 = (a + b)m_3$$

car le poids moléculaire moyen pondéral obéit lui aussi à la loi des mélanges. Nous pouvons donc écrire :

$$a\frac{m_1}{m_3} + b\frac{m_2}{m_3} = a + b$$

L'on a ainsi :

$$a\left(\frac{\log \eta_1}{\log \eta_3} - \frac{m_1}{m_3}\right) + b\left(\frac{\log \eta_2}{\log \eta_3} - \frac{m_2}{m_3}\right) = 0$$

D'où on tire que

$$\frac{\log \eta_1}{\log \eta_3} = \frac{m_1}{m_3} \quad \text{et que} \quad \frac{\log \eta_2}{\log \eta_3} = \frac{m_2}{m_3}$$

et, par conséquent

/ 8 / $\log \eta_1 = pm$; où p est un facteur de proportionnalité.

L'équation / 8 / peut être mise sous la forme différentielle :

$$\frac{d\eta_1}{\eta_1} = pdm$$

et, comme nous le voyons la relation de Von Mikusch constitue une preuve expérimentale de l'équation / 7 /. Elle confirme en même temps les hypothèses qui nous ont conduit à l'équation / 7 / montrant que la polymérisation thermique de l'huile de lin (et des huiles à doubles-liaisons non conjuguées) a une allure monomoléculaire.

Le tableau 1 indique les viscosités de l'huile de lin à des températures de 280° C et 290° C, mesurées à des intervalles de temps de 1 heure.

TABLEAU 1

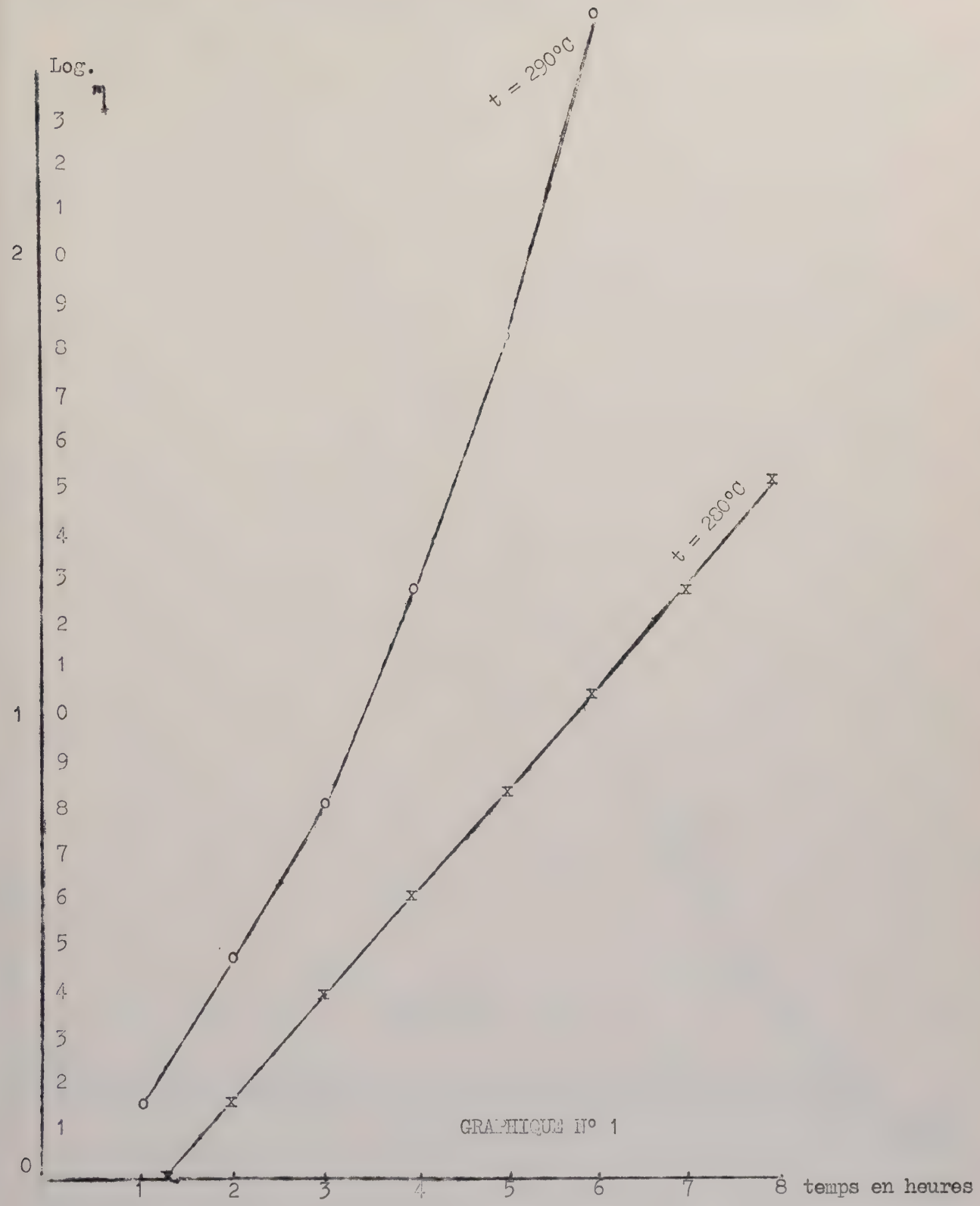
Polymérisation thermique de l'huile de lin à 280° C et 290° C.
Variation de la viscosité en fonction du temps.

Temps en heures	viscosités en poises à 280° C	à 290° C
1	1	1,5
2	1,5	3
3	2,5	6,5
4	4	19,5

temps en heures	viscosités en poises à 280° C	à 290° C
5	7	68
6	11	360
7	19,5	gélifiée
8	33	

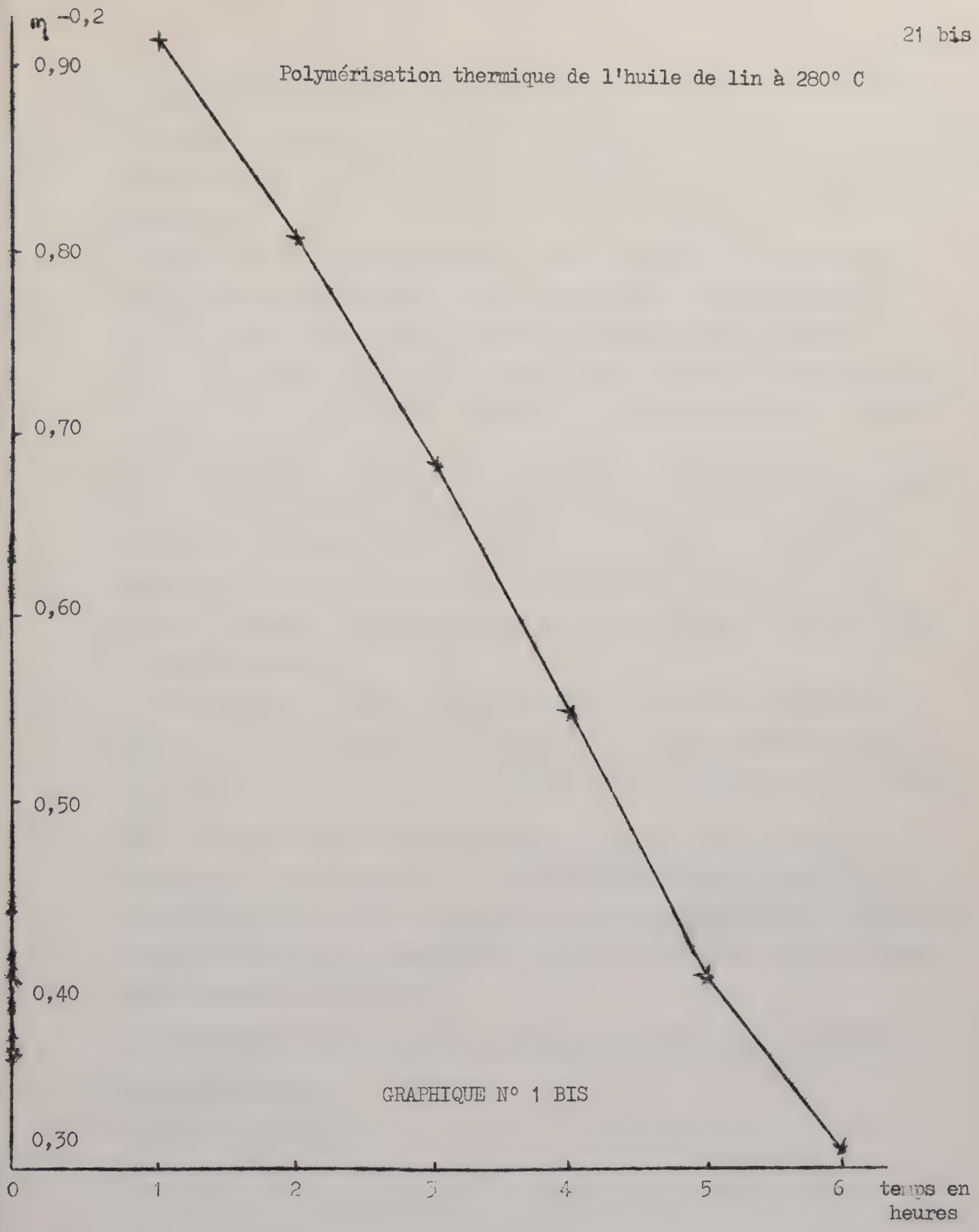
Le graphique I représente les courbes montrant la variation du logarithme de η.

Polymerisation thermique de l'huile de lin.



GRAPHIQUE N° 1

Polymérisation thermique de l'huile de lin à 280° C



GRAPHIQUE N° 1 BIS

On peut constater qu'à 280° C la variation de la viscosité en fonction du temps est rigoureusement logarithmique. Il n'en est pas de même à 290°C. Ce changement d'allure montre que le mécanisme de la polymérisation thermique est complexe. Ce qui est en accord avec le schéma réactionnel proposé par Kappelmeier.

En effet, d'après cette hypothèse, c'est la réaction de transposition intramoléculaire qui donne le pas à la réaction de polymérisation, à condition que celle-ci soit de beaucoup plus lente que la réaction d'addition dièniique. Mais, si par suite d'une élévation de température, la vitesse de la transposition s'approche de celle de l'addition, l'allure de la réaction doit changer.

Dans ces conditions, il convient de rechercher l'expression mathématique de la vitesse de réaction en se basant sur l'hypothèse d'une réaction monomoléculaire (transposition) suivie par une réaction bimoléculaire (addition) et qu'aucune des vitesses n'étant tenue comme négligeable. On doit, évidemment, vérifier l'accord de cette équation avec les résultats expérimentaux.

De plus, pour mieux vérifier la supposition d'un mécanisme complexe, il nous a paru utile de connaître le changement d'allure provoqué par une accélération de la réaction de transposition, par exemple par la catalyse homogène.

Enfin, si à 290° C la réaction dièniique intervient dans la vitesse de la réaction de polymérisation, la courbe viscosité/temps doit se rapprocher de celles des huiles à doubles-liaisons conjuguées (huiles d'Oïticica et de bois de Chine) pour lesquelles la réaction d'addition peut s'effectuer sans transposition préalable.

§ 1. Vitesse de réaction globale résultant de 2 réactions successives.

Soit les réactions :

A $\longrightarrow$ B $\longrightarrow$ C

- Soit les vitesses respectives :

$$\frac{d\left\{ A \right\}}{dt} = k_1 \left\{ A \right\}^x \quad \text{et} \quad \frac{d\left\{ B \right\}}{dt} = k_2 \left\{ B \right\}^y$$

Quand la concentration $\left\{ A \right\} = Z = 1$, nous avons l'équation de vitesse :

$$v_1 = k_1 Z^x = k_1$$

Quand la concentration $\left\{ B \right\} = Z = 1$, l'on a :

$$v_2 = k_2 Z^y = k_2$$

Si v_2 est très grande par rapport à v_1, la vitesse v de la réaction globale devient :

$$v = v_1$$

de même si v_1 est très grande par rapport à v_2, on aura l'égalité :

$$v = v_2$$

Soit maintenant une réaction où v_1 et v_2 sont de même ordre de grandeur et soit Z = 1 la concentration initiale de A, soit nulle la concentration initiale de B. Nous aurons donc au début une transformation rapide de A en B, mais une formation presque nulle de C. La vitesse de transformation de B en C s'accroît jusqu'à ce qu'elle devienne égale avec celle de A en B. Cet accroissement de vitesse étant dû à une augmentation concomittente de la concentration de B. Il s'établit alors entre les concentrations de A et de B un régime stationnaire, où l'on a :

$$v_a = k_1 \left\{ A \right\}^x = v_b = k_2 \left\{ B \right\}^y$$

d'où :

$$\frac{v_a}{v_b} = \frac{k_1 \left\{ A \right\}^x}{k_2 \left\{ B \right\}^y} = 1$$

et, par conséquent :

$$\frac{\left\{ A \right\}^x}{\left\{ B \right\}^y} = \frac{k_2}{k_1} = \frac{v_2}{v_1}$$

On peut donc écrire :

$$\left\{ A \right\}^x = qv_2 \quad \text{et} \quad \left\{ B \right\}^y = qv_1$$

où q est une constante.

D'autre part, on sait que :

$$v = \frac{+ d\left\{ C \right\}}{dt} = k_2 \left\{ B \right\}^y$$

ce qui donne :

$$v = k_2 q v_1 = q v_1 v_2$$

Il faut donc rechercher la valeur de la constante q.

On a pu voir plus haut que $\left\{ B \right\}^y$ est proportionnel à v_1 et que $\left\{ B \right\}^y$ tend vers zéro quand v_1 tend aussi vers zéro ; et que $\left\{ B \right\}^y$ tend vers $Z = 1$ quand v_1 tend vers l'infini ; car l'on a :

$$\left\{ A \right\} + \left\{ B \right\} = Z = 1$$

On en déduit que :

$$q = \frac{1}{v_1 + v_2}$$

Finalement on aura :

$$v = \frac{v_1 \cdot v_2}{v_1 + v_2}$$

où v_1 et v_2 sont les vitesses des réactions successives quand on exprime les concentrations de A et de B identiquement.

L'égalité peut être mise sous la forme plus explicite :

$$/\ 9\ /\quad \frac{-1}{v} = \frac{1}{v_1} + \frac{1}{v_2}$$

c'est à dire que dans le cas de deux réactions successives, ce sont les inverses des vitesses qui s'ajoutent pour obtenir l'inverse de la vitesse de la réaction globale.

Maintenant, on peut poser l'équation de vitesse de la réaction de polymérisation thermique de l'huile de lin conformément à l'hypothèse de Kappelmeier. D'après cette hypothèse, les deux réactions successives sont :

/ 1 / une réaction de transposition monomoléculaire : $A \rightarrow B$

dont la vitesse v_1 devra être égale à : $v_1 = k_1 N$ où N représente la concentration (nombre total des molécules par l'unité de volume).

/ 2 / la réaction précédente sera suivie par une réaction d'addition bimoléculaire, suivant le schéma : a/ $A + B \longrightarrow C$

où b/ $2B \longrightarrow C$

et dont la vitesse s'écrira :

$v_2 = k_2 N^r$

Dans le cas de la cinétique classique, r serait égal à 2. Par contre, dans le cas de la standolisation (comme on le montrera plus loin), r est compris entre + 1 et - 1.

Ainsi la vitesse de la réaction globale devient :

$$v = \frac{k_1 k_2 N^{r+1}}{k_1 N + K_2 N^r}$$

Quand la vitesse de la réaction de transposition est très petite, c'est à dire quand $k_1 N$ est négligeable devant $k_2 N^r$, l'équation ci-dessus devient :

$$v = \frac{k_1 k_2 N^{r+1}}{k_2 N^r} = k_1 N$$

La réaction globale aura donc en ce cas une allure monomoléculaire. C'est ce qui se passe à 280° C.

Quand $k_1 N$ n'est pas négligeable devant $k_2 N^r$, la vitesse de la réaction pourra être représentée par l'expression :

$v = kN^m$ où m est compris entre +1 et r et, par conséquent, n est inférieur à 1.

L'équation ci-dessus peut être mise sous la forme différentielle :

$$\frac{-dN}{dT} = kN^m$$

dont l'intégration conduit à :

$$N_2^{1-m} - N_1^{1-m} = \frac{k}{1-m}(T_2 - T_1)$$

L'équation / 7 / nous indique :

$$\frac{d\eta}{\eta} = -2k\,\frac{dN}{N}$$

d'où on tire :

$$/\ 10\ /\qquad N = \left(\frac{\eta_2}{\eta_1}\right)^{-p}$$

On montrera plus loin que la valeur de p change en même temps que l'allure de la réaction.

En effectuant la substitution de variables, on obtient la relation :

$$/\ 11\ /\qquad \left(\frac{1}{\eta_1}\right)^P - \left(\frac{1}{\eta_2}\right)^P = k\,(T_2 - T_1)$$

avec $P = p(1-m)$

Le graphique 1 bis montre que la variation de la viscosité de l'huile de lin en fonction du temps à 290° C obéit à cette loi et où P = 0,2.

Calcul de r.

On admet actuellement que la structure des liquides est proche de celle des solides. L'assemblage des molécules y est compacte. Il est d'ailleurs

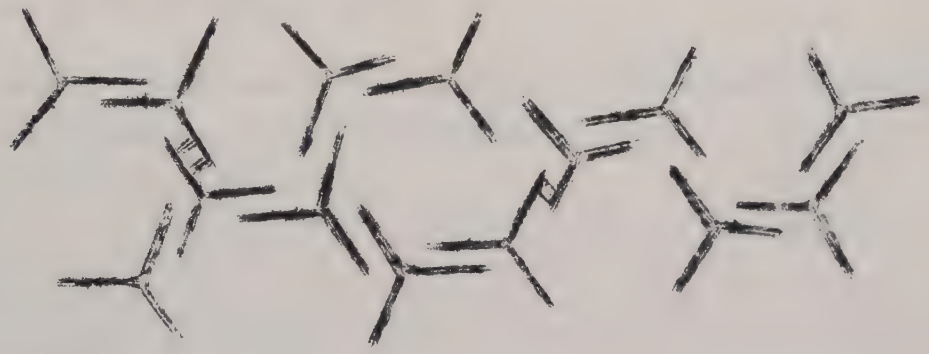
à remarquer que la polymérisation des huiles siccatives ne s'accompagne que d'une faible variation de densité, à peine quelques unités pour mille. On peut ainsi supposer que le mode d'empilement des molécules d'huile préfigure en quelque sorte la stéréométrie des molécules de polymère. Si l'on représente la molécule de triglycéride par une étoile à trois branches :

représentation stérique du monomère

et la molécule de dimère par deux étoiles accolées :

représentation stérique du dimrre

la structure d'une standolie, c'est à dire la distribution des molécules en ce milieu liquide sera :



On conçoit aisément, que dans ces conditions, pour qu'une réaction bimoléculaire puisse avoir lieu, telle que la dimérisation, il est nécessaire que deux molécules voisines se trouvent dans l'état activé et, par conséquent, que la vitesse de la réaction dépende de la probabilité de cet évènement.

Si une molécule A_1 a F_1 molécules voisines, la probabilité W_1 pour que la molécule A''_2 activée se trouve au voisinage de A_1 est donnée par :

$$W_1 = F_1 s$$

où s est une constante et F_1 le nombre des molécules entourant A_1.

La probabilité pour que cet évènement se produise pour l'une quelconque des molécules A_1 présentes dans le mélange réactionnel sera :

$$w_1 = F_1 s z_1$$

où z_1 représente la fraction molaire de l'espèce A_1 ;

D'autre part, la probabilité pour que la molécule activée A''_1 se trouve à côté d'une molécule A_2 est donnée par :

$$w_2 = F_2 . s . z_2$$

Par conséquent, la probabilité pour que des molécules activées A''_1 et A''_2 soient en positions convenables pour qu'une réaction de dimérisation ait lieu est :

$$W = w_1 . w_2 = F_1 . F_2 . z_1 . z_2 . s^2$$

D'après l'image que nous avons faite de l'arrangement moléculaire dans les standolies, on peut constater que l'on a :

$$F_1 = 3 = 2 + 1 = 2 + M_1$$

$$F_2 = 4 = 2 + 2 = 2 + M_2$$

$$F_3 = 5 = 2 + 3 = 2 + M_3$$

etc.

et où M_1 ; M_2 ; M_3 représentent les degrés de polymérisation des molécules.

La vitesse de la réaction par molécule-gramme $v_{mol.}$ pouvant être égalée avec la probabilité W ci-dessus, l'on aura :

$$v_{mol.} = W = k((z_1 . (2+M_1) + z_2 . (2+M_2) + z_3 . (2+M_3)))^2$$

où $k = s^2$

Pour N molécules par unité de masse la vitesse sera

$$v = N.W = k.N.((z_1.(2 + M_1) + z_2.(2 + M_2) + z_3.(2 + M_3)))^2$$

On en tire :

$$v = k.N.((2(z_1 + z_2 + z_3) + (z_1M_1 + z_2M_2 + z_3M_3)))^2$$

Or nous avons :

$$z_1 + z_2 + z_3 = \Sigma = 1$$

et aussi :

$$z_1 = \frac{n_1}{N} \; ; \quad z_2 = \frac{n_2}{N} \; ; \quad z_3 = \frac{n_3}{N}$$

par conséquent :

$$v = k.N.(2 + \frac{n_1M_1 + n_2M_2 + n_3M_3}{N})^2$$

On a vu que :

$$n_1M_1 + n_2M_2 + n_3M_3 = P = 1 \text{ par hypothèse}$$

et ainsi l'on obtient :

$$/ 12 / \quad v = k.N.(2 + \frac{1}{N})^2 = k.(4N + 4 + \frac{1}{N})$$

Donc la vitesse de la réaction de dimérisation se présente comme la somme des vitesses de 3 réactions simultanées et où les exposants de N sont respectivement : +1 ; 0 ; -1.

Par conséquent, la vitesse de cette réaction pourra s'écrire :

$$/ 13 / \quad v = k.N^r$$

où r est compris entre +1 et -1.

&2. La catalyse de la réaction de polymérisation par les dérivés dinitrés du benzène.

D'après PRICE (9) on ne connait pas de catalyseur de la réaction d'addition dièniques de Diels - Alder. Il en résulte que les substances qui catalysent la réaction de standolisation, doivent agir - selon l'hypothèse de Kappelmeier -

sur la vitesse de transposition des doubles liaisons. Il doit s'en suivre que l'allure de cette réaction se rapprochera de celle d'une réaction bimoléculaire, conformément à ce qui a été dit au paragraphe précédent. C'est ce que nous avons voulu vérifier.

D'après l'hypothèse de JACQUEMAIN et BERGER (10) des substances à moments électriques permanents peuvent provoquer ou faciliter l'activation des molécules organiques en les ionisant.

C'est pour cela que nous nous sommes adressés à l'ortho-di-nitro-benzène (moment électrique 6 Debyes) et au para-di-nitro-benzène (moment électrique 3 Debyes), pour vérifier le changement d'allure de la réaction sous l'effet des catalyseurs. Les résultats de la standolisation à 280° C et à différentes concentrations des catalyseurs sont consignés dans le tableau II.

TABLEAU II

Standolisation de l'huile de lin à 280° C en présence d'ortho-, et de para-di-nitrobenzène.

Variation de la viscosité (en poises) en fonction du temps.

Temps en heures	huile témoin	ortho-dinitrobenzène			para-dinitrobenzène		
		0,5 %	0,75 %	1 %	0,5 %	0,75 %	1 %
1	1	1,5	2	1,5	1,6	1,2	2
2	1,5	2,8	3,5	3,5	1,9	2	3,75
3	2,5	4	6,5	5	2,5	2,8	4
4	4	7	15	9,5	4,5	4,5	9
5	7	13	48,2	19	7	8,1	15,5
6	11	22	231	38,5	12,5	13,9	24,5
7	19,5	54	gel	78	24	20,5	41

On peut constater que :

1/ le dérivé para n'a qu'une action minime sur la vitesse de la standolisation.

2/ le composé ortho a une action très marquée.

3/ l'accélération de la réaction passe par un maximum en fonction de la concentration de l'ortho-dinitro-benzène.

On peut en déduire que nous sommes bien en présence d'une catalyse, car il serait difficile d'expliquer autrement l'existence d'un maximum et l'inactivité du dérivé para. (On montrera dans la deuxième partie que lors de l'autoxydation, la catalyse par les péroxydes, de même que celle exercée sur cette réaction par les substances dénommées "siccatifs" est positive ou négative suivant la concentration et présente aussi un maximum).

Le produit de la standolisation obtenu en présence des composés dinitrés a une couleur foncée et il se peut que le vrai catalyseur ne soit pas le dérivé benzénique initial mais un produit de transformation.

Le graphique 2 montre que dans la mesure où l'on accélère la vitesse de la réaction, la courbe représentant le logarithme de la viscosité en fonction du temps s'écarte de la droite et correspond à peu près à celle trouvée lors de la standolisation à 290° C, ce qui confirme l'hypothèse avancée.

Le graphique 2 bis montre que la variation de la viscosité en fonction du temps lors de la standolisation à 280° C, en présence de 0,75 % d'ortho-dinitro-benzène obéit à l'équation

/ 11 / : $$\left(\frac{1}{\eta_1}\right)^P - \left(\frac{1}{\eta_2}\right)^P = k\,(T_2 - T_1)$$

avec $P = 0{,}3$

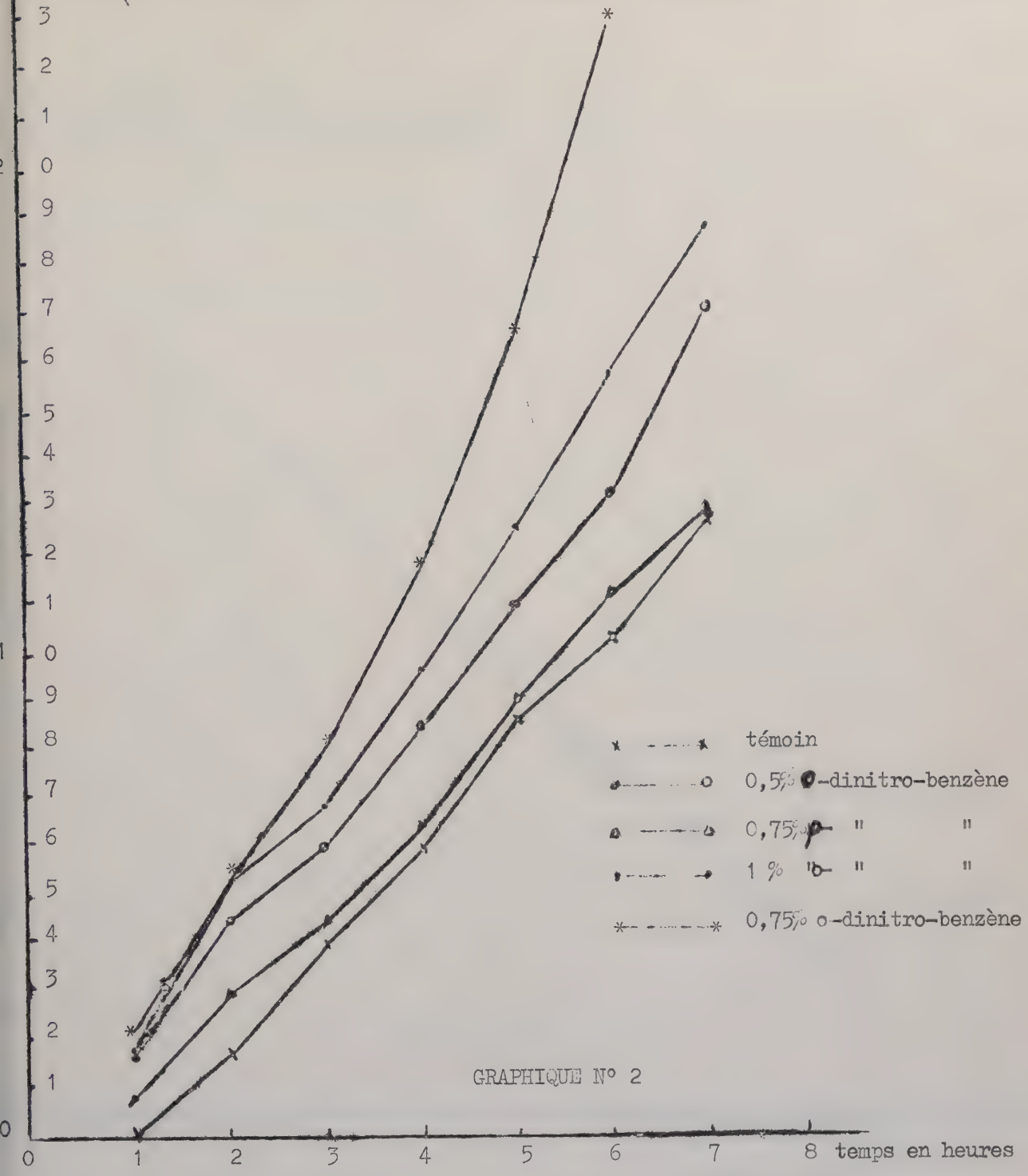
Il y a lieu de se rappeler que l'équation / 11 / a été trouvée en supposant que la standolisation résulte de deux réactions successives : mono- et bimoléculaire conformément au schéma chimique proposé par Kappelmeier.

&3. Polymérisation thermique des huiles siccatives à 3 doubles liaisons conjuguées (huiles de bois de Chine et d'Oïticica).

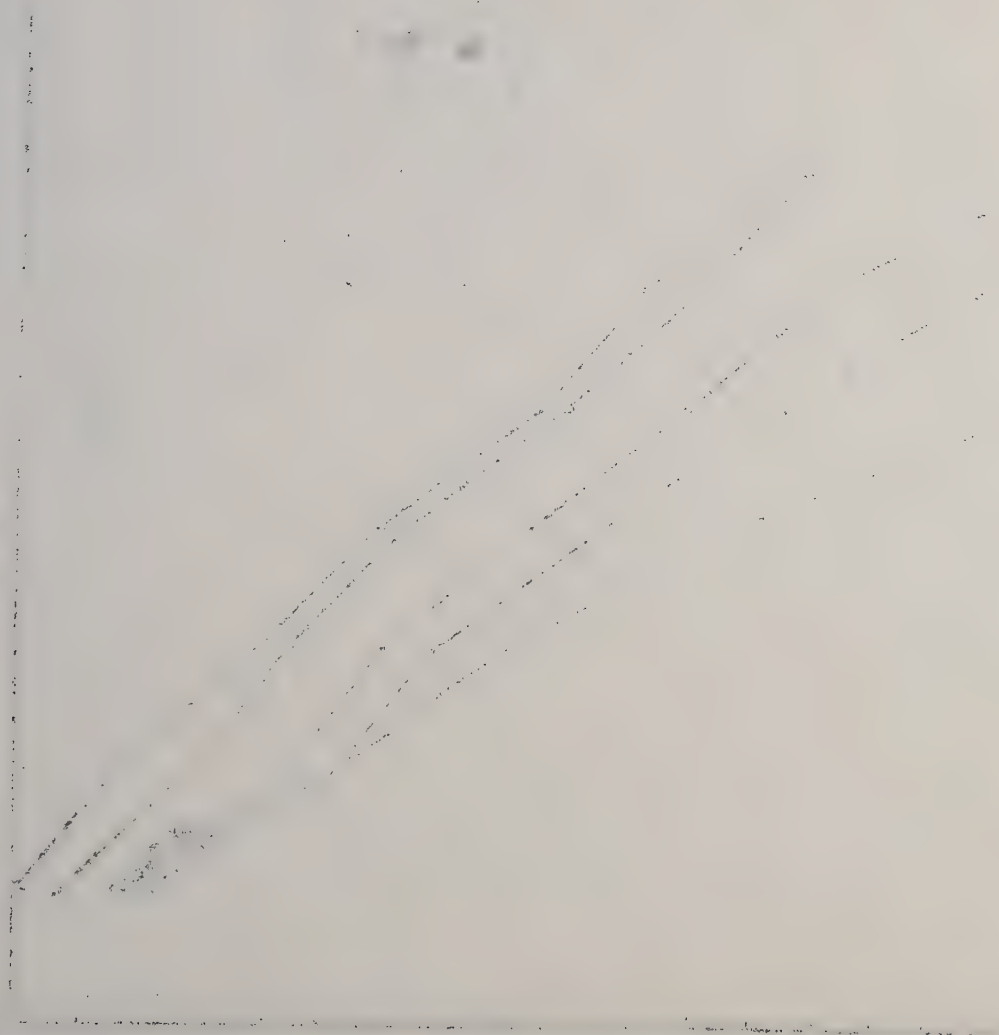
Les huiles de bois de Chine et d'Oïticica se composent principalement de tri-

log. η

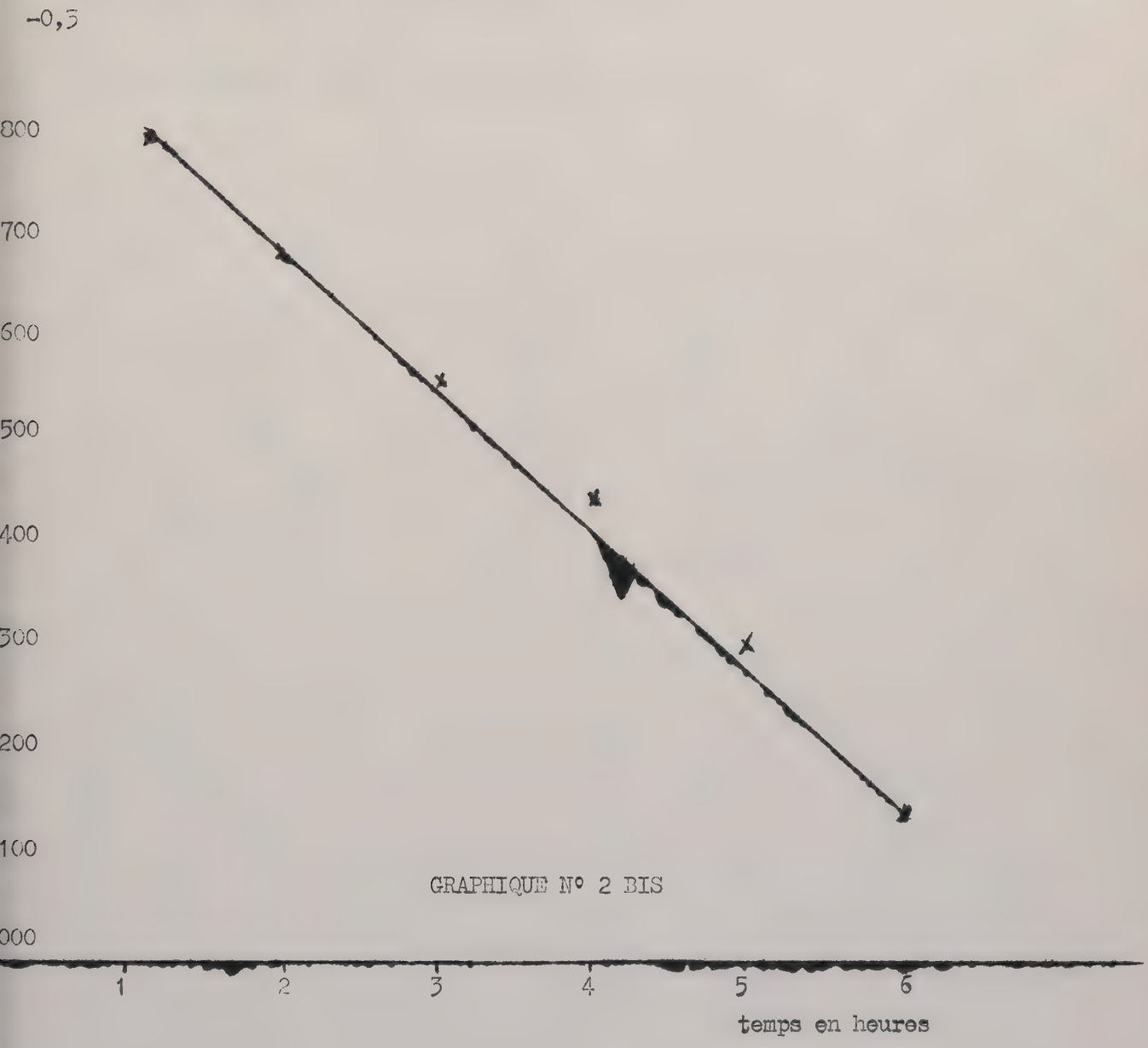
Polymérisation thermique de l'huile de lin
en présence d'ortho et de paradinitrobenzène.



GRAPHIQUE N° 2



Polymérisation thermique de l'huile de lin à 280° C
en présence de 0,75 % d'o-dinitrobenzène.

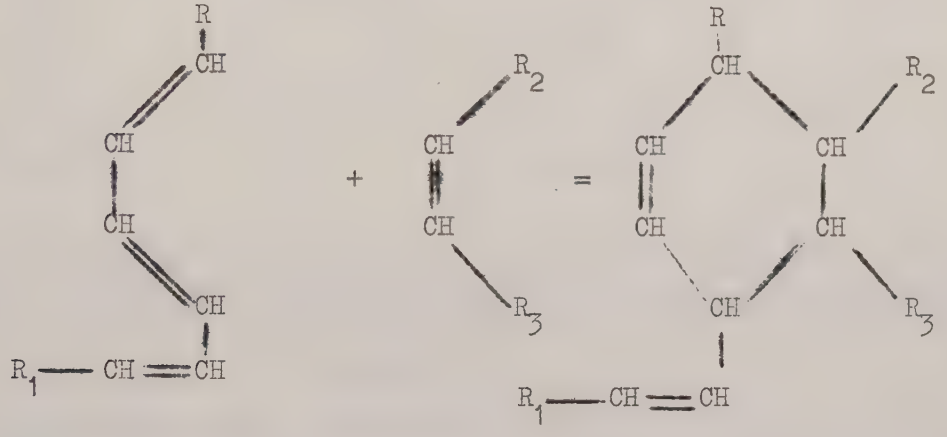


GRAPHIQUE N° 2 BIS

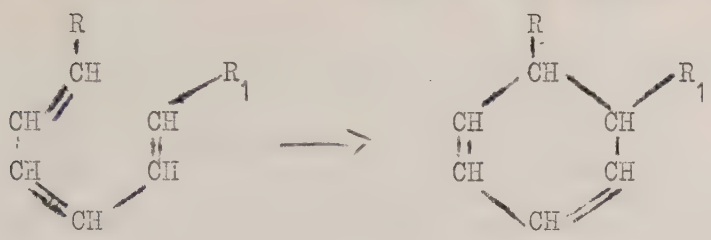
glycérides d'acides gras comportant 3 doubles-liaisons en positions conjuguées. On admet généralement que leur polymérisation thermique, beaucoup plus rapide que celle de l'huile de lin, s'effectue par la réaction d'addition diènique de Diels - Alder.

On peut supposer l'existence de 2 types de réactions :

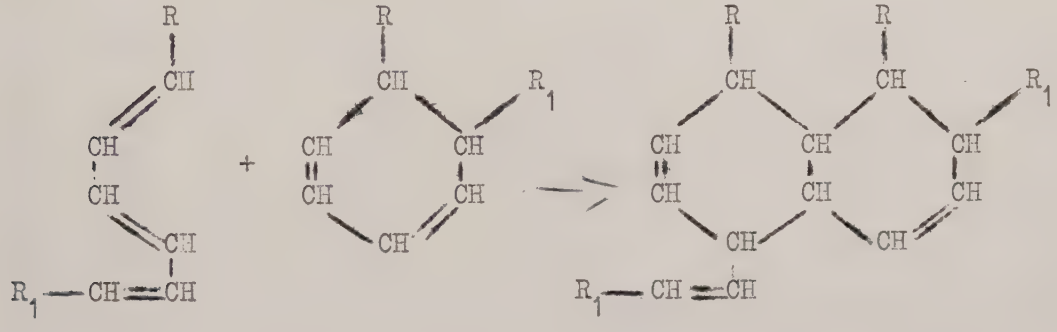
a/



b/ la réaction diènique précédée par une réaction de cyclisation :



et c'est ce composé cyclisé qui servirait de diène où de philodiène dans la réaction d'addition.



Dans les tableaux de III à VIII nous indiquons l'évolution de la viscosité de ces huiles en fonction du temps et à différentes températures.

TABLEAU III

Polymérisation de l'huile d'Oïticica à 240° C.

Temps en minutes	Températures ° C	Viscosité en poises	P	k
0	224	36,5		
5	235	45		
10	235	56,5	0,425	-0,0038
15	240	70	0,450	-0,0036

TABLEAU III (suite)

Temps en minutes	Températures ° C	Viscosité en poises	P	k
20	242	100	0,398	0,0038
25	238	159	0,378	0,0042
30	-	-	-	-
35	239	286,5	0,425	0,0039
40	243	564,5	0,404	0,0038
45	241	859,5	0,440	0,0037
50	240	2285	0,430	0,0038
		moyenne	0,420	0,0038

TABLEAU IV

Polymérisation de l'huile d'Oïticica à 210° C.

Temps en minutes	Températures ° C	Viscosité en poises	P	k
0	210	33,5		
10	220	41		0,0013
20	214	54,5	0,10	0,0018
30	212	63	0,12	0,0015
40	213	72,5	0,14	0,0016
50	215	100	0,12	0,0018

TABLEAU IV (suite)

Temps en minutes	Températures ° C	Viscosité en poises	P	k
60	209	119	0,13	0,0017
70	207	145	0,13	0,0015
80	210	171,5	0,14	0,0015
90	211	222,5	0,13	0,0015
100	212	252,5	0,14	0,0014
110	212	360	0,13	0,0015
120	214	487,5	0,13	0,0015
130	213	675	0,13	0,0015
140	211	1247,5	0,11	0,0017
150	210	2465	0,11	0,0018
		moyenne	0,125	0,0016

TABLEAU V

Polymérisation de l'huile d'Oïticica à 190° C.

Temps en minutes	Températures ° C	Viscosité en poises	P	k
0	190	27		
10	194	34		0,0005
20	195	36	0,02	0,0005

TABLEAU V (suite)

Temps en minutes	Températures ° C	Viscosité en poises	P	k
30	192	44	0,02	0,0005
40	196	47	0,03	0,0005
50	193	57	0,03	0,0005
60	196	58	0,04	0,0005
70	194	67	0,04	0,0005
80	195	81	0,04	0,0004
90	191	88	0,004	0,0004
100	193	100	0,04	0,0004
110	196	113	0,04	0,0005
120	192	138	0,04	0,0005
130	196	171,5	0,04	0,0005
140	190	200	0,04	0,0005
150	198	226	0,04	0,0006
160	196	330	0,04	0,0006
170	190	392,5	0,04	0,0006
180	194	423	0,04	0,0005
190	198	650	0,03	0,0006
200	192	784	0,03	0,0006
		moyenne	0,036	0,0005

TABLEAU VI

Polymérisation de l'huile de bois de Chine à 240° C.

Temps en minutes	Températures ° C	Viscosité en poises	P	k
0	235	4		
5	240	5,75		0,008
10	242	9	0,12	0,009
15	240	12,5	0,14	0,009
20	241	18,5	0,15	0,008
25	241	26,5	0,15	0,008
30	240	39	0,16	0,008
35	242	51,5	0,17	0,008
40	242	85,5	0,16	0,008
45	242	147,5	0,16	0,008
50	241	270	0,16	0,008
55	240	1130,5	0,14	0,008
		moyenne	0,15	0,0084

TABLEAU VII

Polymérisation de l'huile de bois de Chine à 210° C.

Temps en minutes	Températures ° C	Viscosité en poises	P	k
0	210	3		

TABLEAU VII (suite)

Temps en minutes	Températures ° C	Viscosité en poises	P	k
10	208	3,6		0,0015
20	210	4,25	0,08	0,0014
30	209	5,25	0,08	0,0013
40	209	5,5	0,10	0,0012
50	211	7,25	0,08	0,0013
60	210	8,6	0,08	0,0013
70	211	10,5	0,08	0,0013
80	212	12,5	0,08	0,0013
90	212	16	0,08	0,0013
100	212	18,25	0,08	0,0013
110	212	22	0,08	0,0013
120	212	26	0,08	0,0012
130	212	32,5	0,08	0,0012
140	209	40,5	0,08	0,0013
150	211	53	0,08	0,0013
160	210	62,5	0,08	0,0013
170	211	82,5	0,08	0,0013
180	213	112,5	0,08	0,0013
190	212	166,5	0,08	0,0013
		moyenne	0,08	0,0013

TABLEAU VIII

Polymérisation de l'huile de bois de Chine à 190° C.

Temps en minutes	Températures °C	Viscosité en poises	$k = \frac{\log. \eta_2 / \eta_1}{T_2 - T_1}$
0	189	2,5	
15	185	3	0,0050
30	186	3,5	0,0050
45	190	4	0,0042
60	192	4,5	0,0043
75	192	5	0,0040
90	190	5,75	0,0040
105	191	6	0,0034
120	189	6,5	0,0033
135	189	7	0,0032
150	190	8,25	0,0031
165	191	9	0,0031
180	189	9,5	0,0032
195	193	10,1	0,0030
210	190	11,25	0,0030
225	191	12,8	0,0035
240	189	13,4	0,0034
255	192	14,5	0,0032
270	194	20,1	0,0033
285	190	21,5	0,0033

TABLEAU VIII (suite)

Temps en minutes	Températures °C	Viscosité en poises	$k = \frac{\log. \eta_{1\,2}/\eta_1}{T_2 - T_1}$
300	190	22	0,0033
315	195	27	0,0033
330	190	30,5	0,0033
345	191	33	0,0033
360	191	38,4	0,0033
375	187	44	0,0034
390	194	52,5	0,0034
405	193	63,5	0,0033
420	189	73	0,0035

Les valeurs de P et de k trouvées expérimentalement et indiquées dans les tableaux III à VII sont celles correspondant à l'équation / 11 / :

$$\left(\frac{1}{\eta_1}\right)^P - \left(\frac{1}{\eta_2}\right)^P = k\,(T_2 - T_1)$$

tandis que dans le cas de la standolisation de l'huile de bois de Chine à 190° - Tableau VIII - P = 0, et k a été calculé suivant la formule qui

y figure.

On peut constater que lors de polymérisation thermique des huiles de bois de Chine et d'Oïticica la relation viscosité/temps obéit à l'équation / 11 /, que la valeur de P diminue en même temps que la température de réaction, ce qui permet de supposer que les réactions de types a/ et b/ sont concurrentes. Aux basses températures, c'est la réaction b/ qui domine, la cyclisation (monomoléculaire), plus lente, déterminant la vitesse de polymérisation.

D'après SIGWALT (11), CHIS CHIN (12) a mis en évidence l'existence de composés bicycliques à côté de monocycliques dans les dimères d'éléostéarate de méthyle obtenus à 230° C. Cet auteur admet que la réaction de cyclisation ainsi démontrée serait ultérieure à la réaction d'addition dièniques. Pourtant, ce même chimiste, confirmant une hypothèse de ROSSMANN, a montré la formation d'acide éléostéarique cyclique monomère, ce qui est en accord avec le schéma réactionnel b/ indiqué plus haut : réaction de cyclisation (monomoléculaire) suivie par une addition dièniques (bimoléculaire).

Le calcul de P et k indiqué dans les Tableaux III - VII a été effectué, comme nous l'avons indiqué (13), de la manière suivante :

On détermine graphiquement le temps T_2 tel que η_{12} soit égal à $a\,\eta_1$ puis un temps T_4 tel que η_{14} soit égal à $a\,\eta_{13}$; l'équation / 11 / devient :

$$/\ 11\ \text{bis}\ /\qquad \left(\frac{1}{\eta_1}\right)^P \left(1 - \frac{1}{a^P}\right) = k(T_2 - T_1)$$

et

$$\left(\frac{1}{\eta_{13}}\right)^P \left(1 - \frac{1}{a^P}\right) = k(T_4 - T_1)$$

d'où

$$/\ 14\ /\qquad P \log \frac{\eta_{13}}{\eta_1} = \log \frac{T_2 - T_1}{T_4 - T_3}$$

La valeur de P ainsi trouvée ne représente qu'un ordre de grandeur par suite des erreurs expérimentales et graphiques. Mais elle permet la détermination approximative de la valeur de $\frac{1}{\eta_1^P}$ qui représente une constante dans l'équation / 11 / puis de vérifier par l'équation / 15 /.

/ 15 /.

$$P\log\frac{\eta_3}{\eta_2} = \log\frac{k(T_2 - T_1) + \frac{1}{\eta_1^P}}{k(T_3 - T_1) + \frac{1}{\eta_1^P}}$$

$$= \log\frac{T_2 - T_1 + \frac{1}{\eta_2^P}}{T_3 - T_1 + \frac{1}{\eta_1^P}}\,\frac{1}{k}$$

Grace à l'équation / 15 / on peut calculer les valeurs de P et de k.

Des relations :

/ 8 / $\log\eta = km$; / 11 / $\left\{\frac{1}{\eta_1}\right\}^P - \left\{\frac{1}{\eta_2}\right\}^P = k\,(T_2 - T_1)$;

/ 13 / $v = k\,N^r$; on peut calculer $M = f\,(m)$.

Nous avons : $\frac{-dN}{dt} \cdot \frac{dM}{-dN} = \frac{dM}{dt} = kN^r\,N^{-2} = k\,N^{(r-2)} = k\,M^{(2-r)}$

et $\frac{d\eta}{dt} \cdot \frac{dm}{d\eta} = \frac{dm}{dt} = k_1\eta^{k_2-1} = k_1 e^{k_3(k_2-1)m}$

en posant : $k_3(k_2-1) = q$

on peut écrire :

$$\frac{dM}{dt} \cdot \frac{dt}{dm} = \frac{dM}{dm} = \frac{k\,M^{(2-r)}}{k_1 e^{qm}}$$

ce qui donne :

$$\frac{dM}{k\,M^{(2-r)}} = \frac{dm}{k_1 e^{qm}}$$

on en tire que

/ 5 bis / $$\frac{M_2}{M_1} = e^{(m_2 - m_1)\, q/(2-r)} = e^{Q(m_2-m_1)}$$

avec $Q = q/(2-r)$;

L'équation / 5 bis / est identique dans sa forme à / 5 / mais la valeur de la constante Q est différente.

Pour résumer :

Nous avons montré en ce chapitre qu'à 280° C la variation du logarithme de la viscosité de l'huile de lin est proportionnelle au temps et que cela peut être interprété par l'allure monomoléculaire de la réaction de polymérisation (équation / 7 /).

La relation empirique de Von Mikusch, concernant la viscosité des mélanges de standolies constitue une preuve expérimentale de cette interprétation.

A 290° C la réaction est plus rapide mais la variation de la viscosité en fonction du temps n'est plus logarithmique. Nous avons admis que ceci est la conséquence de la complexité de la réaction, conformément à l'hypothèse de Kappelmeier. L'accroissement de la température ayant eu comme effet d'augmenter la vitesse de la réaction monomoléculaire et que, par conséquent, la réaction bimoléculaire intervenait pour modifier l'allure de la standolisation.

Pour vérifier cette supposition, nous avons montré, d'une part, qu'en accélérant la vitesse de la réaction par catalyse homogène, on obtient un effet identique sur la variation de la viscosité ; et, d'autre part, les huiles à doubles-liaisons conjuguées (c'est à dire des systèmes où on pouvait admettre une transposition non conjuguées -conjuguées infiniment rapide) présentent une courbe viscosité/temps obéissant à la même relation / 11 /.

La relation / 11 / a été établie par des considérations cinétiques qui nous ont permis de retrouver l'équation reliant les vitesses des réactions consécutives à celle de la réaction globale en résultant. / 9 /.

-.-.-.-.-.-.-.

III. Variation de la viscosité des standolies en fonction de la température. Relations entre la loi de GUZMANN et les poids moléculaires.

GUZMANN, pour expliquer la variation de la viscosité des liquides en fonction de la température a admis l'hypothèse (14) que la fluidité d'un liquide dépend du nombre des molécules possèdant " l'énergie d'activation " nécessaire pour qu'elles puissent se libérer de leur voisinage. Le nombre de ces molécules est donné par la statistique de BOLTZMANN :

$$F = \frac{1}{\eta} = A\, e^{-\frac{E}{RT}}$$

où A est une constante
E l'énergie d'activation
T la température absolue
R la constante de Boltzmann

ce qui donne pour la viscosité une relation de la forme :

/ 16 / $$\eta = A\, e^{+\frac{E}{RT}}$$

L'expérience montre que la plupart des liquides "normaux" obéissent à cette relation, tandis que pour les liquides associés la courbe log. viscosité/température se compose de deux branches droites ; l'une aux basses températures où le liquide est "associé" et l'autre aux températures élevées quand les molécules se sont dissociées.
Les tableaux IX, X, XI donnent les résultats obtenus avec l'huile de lin "crue" (monomère) et avec une standolie de 60 poises et de 300 poises.

Les graphiques 3 ; 4 ; 5 ; montrent que ces substances obéissent à la loi de Guzmann :

/ 16 bis / $\log \eta = \frac{k}{T} + \text{constante}$

La pente des courbes permet de calculer les "énergies d'activations". Il est à remarquer que la constante Λ dans la formule de Guzmann peut être remplacée par : $\Lambda = e^{Ea+b}$

où a et b sont des constantes.

C'est à dire que nous avons admis que Λ est le produit de 2 facteurs : l'un proportionnel à l'énergie d'activation et l'autre qui en serait indépendant et identique pour les huiles et leurs standolies, ne dépendant que de l'unité de viscosité choisie.

Soient dans ces conditions deux standolies de viscosités η_1 et η_2 mesurées à la même température. L'équation de Guzmann devient :

$$/ 17 / \quad \frac{\eta_2}{\eta_1} = e^{E_2 \left(\frac{1}{RT} + a\right) + b - \left(\left(E_1 \left(\frac{1}{RT} + a\right) + b\right)\right)}$$

$$= e^{(E_2 - E_1)\left(\frac{1}{RT} + a\right)}$$

On a vu plus loin que l'on a : / 8 / $\log \eta = p\, m$; d'où l'on tire :

$$/ 8 \text{ bis} / \quad \frac{\eta_2}{\eta_1} = e^{p(m_2 - m_1)}$$

Il s'en suit que :

$$p(m_2 - m_1) = (E_2 - E_1)\left(\frac{1}{RT} + a\right)$$

Il existe ainsi la relation entre l'énergie d'activation de la fluidité et le poids moléculaire moyen en pois :

/ 18 / $E = k\, m$

Nous avons aussi le rapport :

$$/\ 18\ bis\ /\quad \frac{E_2}{E_1} = \frac{m_2}{m_1}$$

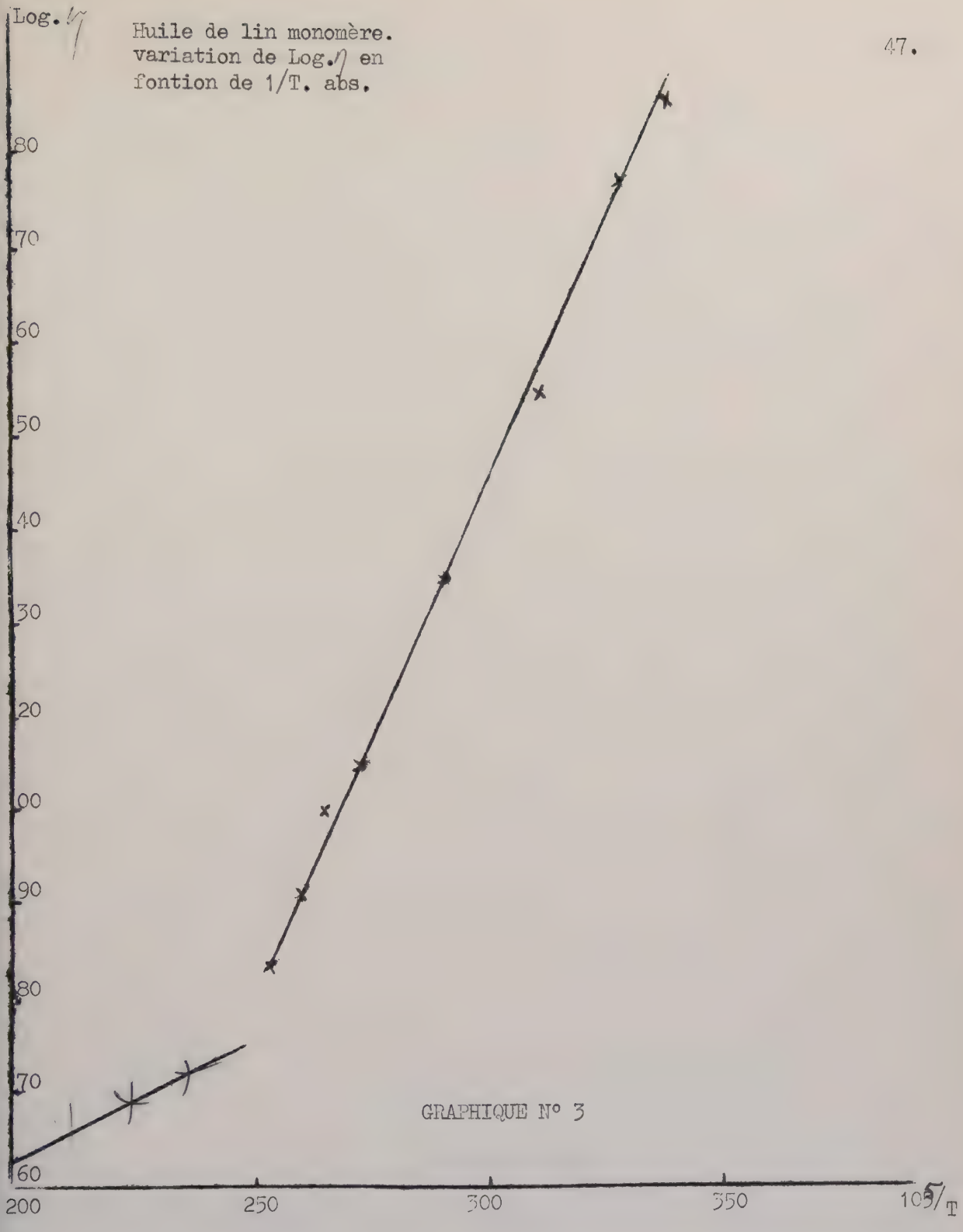
Ainsi le rapport de l'énergie d'activation de la fluidité d'une standolie avec celle de l'huile de lin monomère nous donne la mesure du poids moléculaire moyen pondéral.

Si la standolisation a été effectuée à 280° C nous pouvons calculer aussi le poids moléculaire moyen en nombre grâce à la relation :

$$/\ 6\ /\quad M_2 = e^{0,35\ (\frac{m_2}{m_1} - \frac{m_1}{m_1})} = e^{0,35\ (Y_2 - 1)}$$

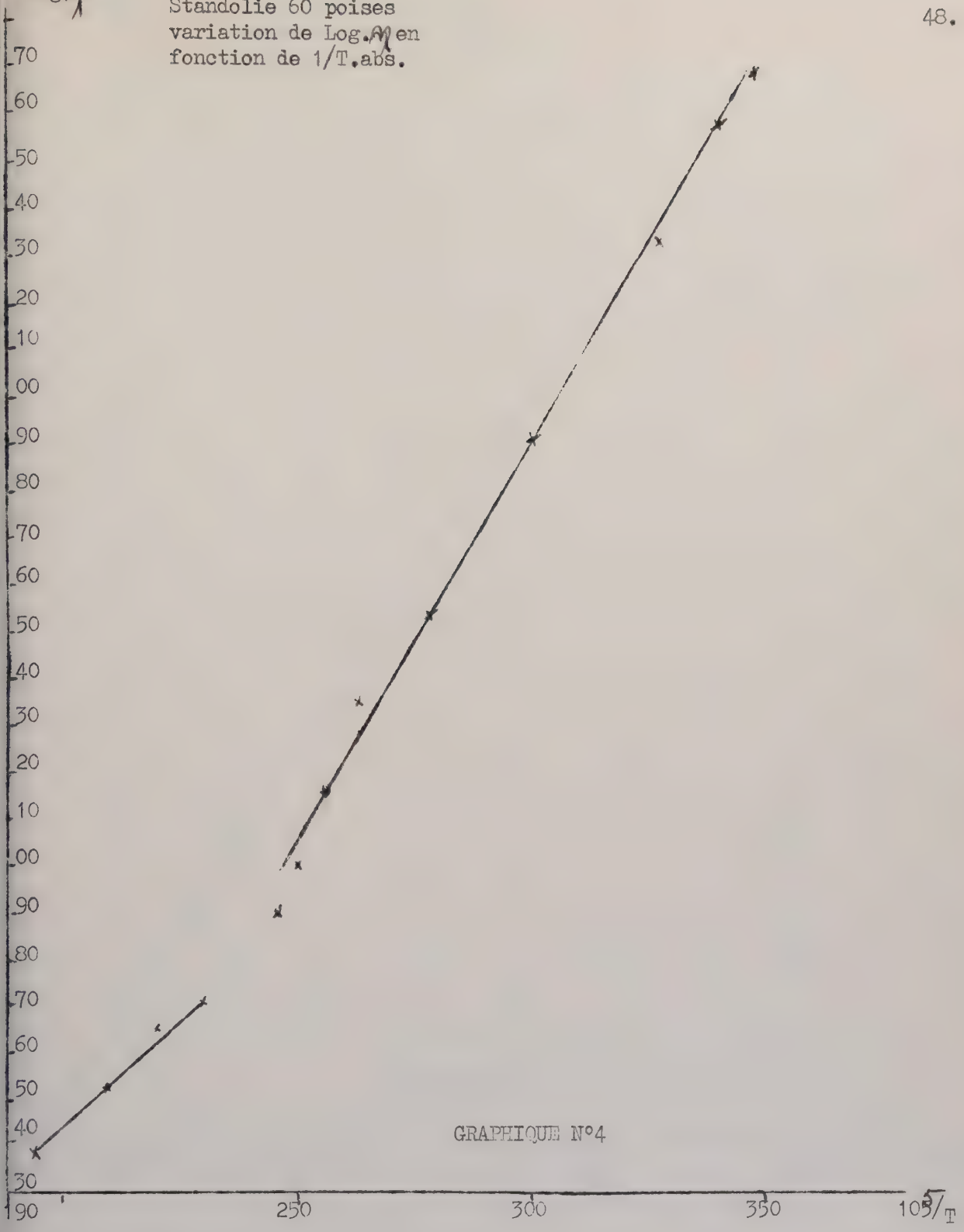
Le tableau XII donne les poids moléculaires des standolies de 60 et de 300 poises.

Huile de lin monomère.
variation de Log.η en
fontion de 1/T. abs.



GRAPHIQUE N° 3

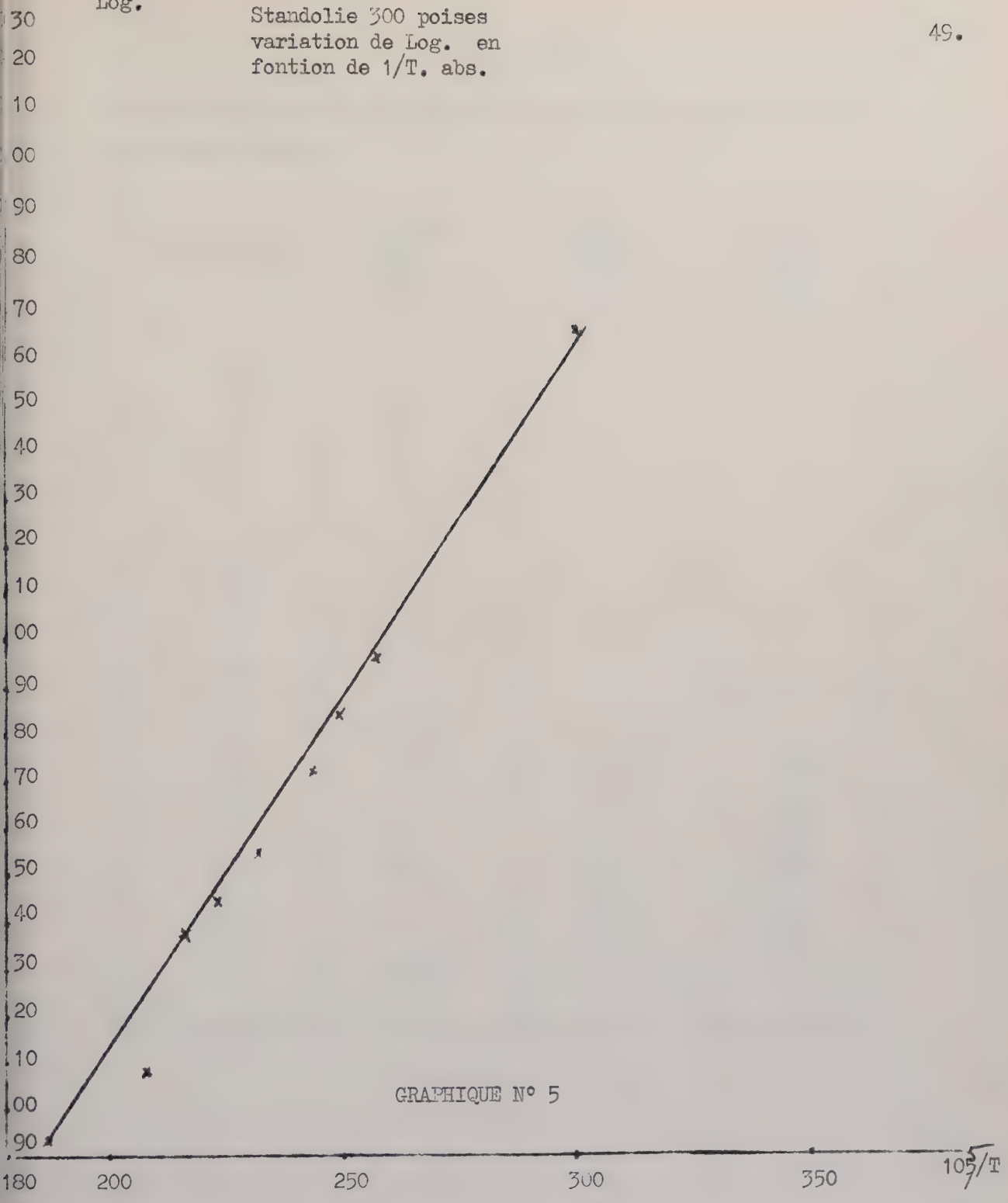
Standolie 60 poises
variation de Log.η en
fonction de 1/T.abs.



GRAPHIQUE N°4

Log.

Standolie 300 poises
variation de Log. en
fontion de 1/T. abs.



GRAPHIQUE N° 5

TABLEAU IX

Variation de la viscosité de l'huile de lin monomère en fonction de la température.

Températures ° C	Viscosité en centipoises	$\log_n \eta$ observé	$\log_n \eta$ calculé
22	57		
30	47		
40	36		
65	22		
90	12,5		
100	10		
110	8,5		
120	7,3		
140	5,5	1,70	1,705
160	5,2	1,64	1,645
180	4,85	1,56	1,575
200	4,60	1,52	1,515
230	4,30	1,45	1,435

TABLEAU X

Variation de la viscosité de la standolie de 60 poises (obtenue à 280° C) en fonction de la température.

Températures ° C	Viscosité en centipoises	$\log_n \eta$ observé	$\log_n \eta$ calculé
22	6 000		
29	4 050		
35	2 840		
60	1 090		
80	520		
100	345		
110	220		
120	150		
130	100		
135	86	4,43	4,395
160	51	3,93	4,095
180	44,6	3,78	3,895
205	33,4	3,52	3,595
240	23,6	3,16	3,275

TABLEAU XI

Variation de la viscosité de la standolie de 300 poises (obtenue à 280° C) en fonction de la température.

Températures ° C	Viscosité en centipoises	$\log_n \eta$ observé	$\log_n \eta$ calculé
22	30 000		
60	3 700		
100	1 150		
115	830		
130	590		
140	450		
160	350	5,85	5,795
170	280	5,60	5,645
185	240	5,25	5,395
210	120	4,75	4,995
265	86	4,45	4,295

TABLEAU XII

L'énergie d'activation et poids moléculaires moyens des standolies de 60 et de 300 poises.

	poids mol. moyen en poises	poids mol. moyen en nombre	énergie d'activation E / const. Boltzmann R
huile de lin monom.	1	1	625
standolie de 60 p.	3,6	2,5	2250
standolie de 300 p.	5,4	4,6	3380

Les énergies d'activation ont été calculées d'après la variation de la viscosité à des températures supérieures à 140° C, c'est à dire pour les liquides "dissociés". Dans les tableaux IX, X, XI, nous indiquons les logarithmes népperiens de ces viscosités mesurées expérimentalement et ceux calculés à partir des énergies d'activation et des constantes a (= -0,0008) et b (= +0,695) indiquées dans les égalités / 17 /.

On peut remarquer dans le tableau XII que le poids moléculaire moyen pondéral croît d'abord plus vite que celui en nombre, puis l'écart diminue et on peut calculer que l'on a :

$M = Y = 6,2$

c'est à dire quand le poids moléculaire moyen en poids atteint la valeur de 6,2, celui en nombre lui devient égal. D'après l'équation / 7 / on peut déterminer le temps nécessaire pour y arriver et l'on constate que c'est le temps de gélification. Ainsi les poids moléculaires moyens en poids et en nombre de l'huile de lin gélifiée à 280° C est 6,2. (6,2 fois le poids moléculaire du monomère, approximativement 5000).

-.-.-.-.-.-

IV. Conclusions

Nous avons montré qu'en admettant que la polymérisation de l'huile de lin s'effectue par une suite de dimérisation ne dépendant que du nombre des molécules par l'unité de masse, il existe les relations mathématiques suivantes entre les poids moléculaires moyens :

/ 4 / $\frac{dm}{dM} = \frac{2}{M}$; et /6 / $M = e^{0,35(Y-1)}$

où m = poids moléculaire moyen en poids (avec $m_1 = 0,70$)

Y = " " " " (avec $Y = \frac{m}{m_1}$)

M = " " " en nombre (avec $M_1 = 1$)

Nous avons montré que l'application de la loi d'Einstein concernant la viscosité des solutions diluées au milieu réactionnel, considéré comme une solution diluée de polymère formé pendant le temps dt très court, conduit à interpréter la règle empirique de Cannegieter comme une conséquence de l'allure monomoléculaire de la réaction de polymérisation de l'huile de lin et que l'on peut exprimer par la relation :

$$/\ 7\ /\quad \frac{d\eta}{\eta} = \frac{-2k\ dN}{N} = k_1 dm = k_2 dT$$

où η = la viscosité du milieu réactionnel

N = le nombre des molécules par unité de masse

T = le temps de la réaction

Il a été démontré que la règle de von Mikusch concernant la viscosité d'un mélange de standolies et qui a été signalée par Sutton et par Sigwalt constitue la preuve expérimentale de l'équation / 7 /.

L'expérience indique qu'en accélérant la réaction soit par l'accroissement de la température, soit par la catalyse homogène, la vitesse de réaction cesse d'être monomoléculaire et se rapproche en cela à celle des polymérisations des huiles à systèmes de doubles liaisons conjuguées. Ces changements d'allures de la vitesse sont en accord avec le mécanisme chimique proposé par Kappelmeier.

Nous obtenons ainsi que la variation de la viscosité en fonction du temps
de l'huile de lin à 290° C
de l'huile de lin à 280° C et en présence de catalyseur
de l'huile de bois de Chine à 210 et à 240° C
de l'huile d'Oïticica à 190, 210 et à 240° C
est représentée par l'égalité :

$$/\ 11\ /\quad \left(\frac{1}{\eta_1}\right)^P - \left(\frac{1}{\eta_2}\right)^P = k\ (T_2 - T_1)$$

où $0 < P < 1$

Nous avons calculé incidemment que la vitesse globale d'une réaction résultant de deux réactions successives est représentée par l'équation :

/ 9 / $\frac{1}{v} = \frac{1}{v_1} + \frac{1}{v_2}$

où v = vitesse globale

v_1 et v_2 = vitesses des réactions successives.

Nous avons montré que l'huile et les standolies de lin obéissent à la loi de Guzmann concernant la variation de la viscosité des liquides en fonction de la température. Cela conduit à l'égalité :

/ 18 bis / $\frac{E_2}{E_1} = \frac{m_2}{m_1} = Y_2$

où E_1 = énergie d'activation de la fluidité de l'huile de lin

E_2 = " " " de la standolie

m_2 et m_1 = poids moléculaires moyens pondéraux.

Cette équation permet la détermination des poids moléculaires moyens en poids des standolies et, si la polymérisation a été effectuée à 280° C, aussi celle des poids moléculaires moyens en nombre, grâce à l'équation / 6 /.

DEUXIEME PARTIE

Contribution à l'étude du mécanisme de l'autoxydation.

Autoxypolymérisation de l'huile de lin.

I. L'autoxydation des composés non saturés du type :

$$R_1 - CH{=}CH{-}CH_2{-}R$$

Ce sont les travaux de Moureu et Duffraisse puis de Duffraisse (15) qui ont attiré l'attention sur certains aspects fort curieux de la réaction d'autoxydation, qui la différencient des réactions de la chimie classique. C'est ainsi que des substances appartenant à des familles de composés bien définies peuvent à des doses souvent infimes, favoriser ou inhiber totalement cette réaction. Duffraisse a trouvé, de plus, que l'autoxydation des hydrocarbures volatiles ne s'effectue pas en phase vapeur et, par conséquent, elle doit avoir lieu entre la substance liquide et l'oxygène dissout en ce milieu.

DUPONT et ses collaborateurs (16) ont trouvé, à leur tour, que la réaction d'autoxydation est autocatalytique, dont la vitesse passe par un maximum quand 50 % de la quantité équimoléculaire d'oxygène ont été fixés par la substance autoxydable.

En 1946, BOLLAND et GEE ont publié (17) (18) les résultats de leurs travaux. Ces auteurs ont fait une étude cinétique très poussée de la réaction d'autoxydation du linoléate d'éthyle et d'autres esters d'acides gras, de même que celle de quelques hydrocarbures non saturés.
Ils ont montré que l'allure de ces réactions peut être expliquée par la théorie des réactions en chaîne non ramifiée.
On admet actuellement, à la suite des travaux de ces chimistes anglais, que l'autoxydation s'effectue par le mécanisme des réactions radicalaires.
Etant donné l'importance des études de Bolland et Gee, il y a lieu d'en exposer avec quelques détails les données fondamentales et, si cela nous est possible, d'en examiner le domaine de validité.
Ils ont montré que l'oxydation du linoléate d'éthyle par l'oxygène gazeux à la température de 45° C peut être représentée par $RH + O_2 \longrightarrow RO_2H$, où RH représente le linoléate d'éthyle.
Cette réaction s'effectue suivant deux processus différents :
1/ une réaction normale (thermal oxydation) conformément aux principes de la chimie classique ;

2/ une réaction autocatalytique se superposant à la première.

Ces deux modes de l'autoxydation donnent naissance au même composé hydropéroxydique.

Les données expérimentales publiées permettent d'attribuer à la réaction autocatalytique l'équation de vitesse suivante :

$$/\ 19\ /\qquad \frac{-d(O_2)}{dt} = \frac{k\,(RH)\ .\ (RO_2H)\ .\ p}{p + q}$$

où p représente la pression gazeuse de l'oxygène et, par conséquent, est proportionnelle à sa concentration.

où q est une constante à 8 à 45° C, la pression p étant exprimée en m/m Hg.

L'équation proposée par ces auteurs pour représenter la vitesse $\frac{-d(O_2)}{dt}$ peut être mise sous la forme suivante :

$$/\ 20\ /\qquad \frac{-d(O_2)}{dt} = \frac{k\,(RH)\ .\ (RO_2H)\ .\ p}{p\ +\ a\,(RH)}$$

où a = constante

et, par conséquent :

$q = a\,(RH)$

En fait, les conditions expérimentales ne permettent pas de savoir si $q = a(RH)$ étant donné que lors des essais d'oxydation à différentes pressions d'oxygène, les concentrations (RO_2H) et (RH) sont restées constantes. Ce sont uniquement des considérations théoriques qui ont exigé la substitution de la constante q de l'équation expérimentale / 19 / par la grandeur a(RH) de l'équation / 20 /.

Une hypothèse due à JACQUEMAIN et BERGER (19) et que nous exposerons plus loin, permet d'interpréter l'équation expérimentale ci-dessus en considérant q comme une constante, indépendante de la concentration (RH).

Le nécanisme réactionnel proposé par Bolland et Gee est conforme à la théorie radicalaire des réactions s'effectuant sous l'influence des péroxydes.
Ils admettent la suite de réactions :

(1) $2\ RO_2H \longrightarrow r' + ?$

réaction de décomposition

où r' est un radical libre.

(2) $r' + RH \longrightarrow R' + rH$

réaction d'initiation

(3) $R' + O_2 \longrightarrow RO'_2$

(4) $RO'_2 + RH \longrightarrow RO_2H + R'$

réactions de propagation

(5) $R' + R' \longrightarrow R_2$

(6) $R' + RO'_2 \longrightarrow RO_2R$

(7) $RO'_2 + RO'_2 \longrightarrow RO_2R + O_2$

réactions de terminaison

D'après cette théorie ce sont les réactions de propagation (réactions (3) et (4)) qui déterminent la vitesse globale de l'autoxydation.
Pour ces réactions on a les vitesses v_3 et v_4 :

$$v_3 = k_3\ (R') \cdot (O_2)$$

$$v_4 = k_4\ (RO'_2) \cdot (RH)$$

Les concentrations des radicaux libres (R') et RO'_2) peuvent être calculées en égalant leurs vitesses de formation et de disparition (réactions de terminaison).
A pression (concentration) élevée d'oxygène, la presque totalité des radicaux libres seront représentés par RO'_2.

Nous avons, par conséquent, en désignant par v_1 la vitesse de formation des radicaux (réaction (1)) :

$$v_1 = v_7 = k_7 \, (RO'_2)^2$$

$$\text{d'où} \quad (RO'_2) = \left(\frac{v_1}{k_7} \right)^{0,5}$$

v_1 étant égal à :

$$v_1 = k_1 \, (RO'_2H)^2$$

et, dans ces conditions, la vitesse v de l'autoxydation sera représentée par v_4 :

$$v = v_4 = k_4 \left(\frac{v_1}{k_7} \right)^{0,5} \cdot (RH) = k_4 \left(\frac{k_1}{k_7} \right)^{0,5} \cdot (RH) \cdot (RO_2H)$$

Si, par contre, la pression d'oxygène est très faible, on ne trouvera que des radicaux R' et dont la concentration est donnée par :

$$(R') = \left(\frac{v_1}{k_5} \right)^{0,5}$$

d'où la vitesse de l'autoxydation à faible pression d'oxygène :

$$v = v_3 = k_3 \left(\frac{v_1}{k_5} \right)^{0,5} \cdot (O_2) = k_3 \left(\frac{k_1}{k_5} \right)^{0,5} \cdot (O_2) \cdot (RO_2H)$$

On a vu dans la première partie que la vitesse globale d'une réaction résultant de deux réactions successives s'écrit :

/ 9 / $$v = \frac{v_1 \cdot v_2}{v_1 + v_2}$$

dans le cas de l'autoxydation cela donne :

$$v = \frac{v_3 \cdot v_4}{v_3 + v_4} = \frac{k_3 . k_4 . k_1 \left(\frac{1}{k_5 \cdot k_7} \right)^{0,5} \cdot (RO_2H)^2 \cdot (RH) \cdot (O_2)}{k_3 \left(\frac{k_1}{k_5} \right)^{0,5} \cdot (O_2) \cdot (RO_2H) + k_4 \left(\frac{k_1}{k_7} \right)^{0,5} \cdot (RH) \, (RO_2H)}$$

après simplification, l'on a :

$$/\ 21\ /\qquad v = \frac{k_4\left(\frac{k_1}{k_7}\right)^{0,5} \cdot (RO_2H) \cdot (RH) \cdot (O_2)}{\frac{k_4}{k_3} \cdot \left(\frac{k_5}{k_7}\right)^{0,5} \cdot (RH) + (O_2)}$$

Les équations / 21 / et / 20 / sont identiques, et, par conséquent, l'on a :

$$a = \frac{k_4}{k_3} \cdot \left(\frac{k_5}{k_7}\right)^{0,5}$$

On pouvait remarquer qu'il a été possible de retrouver l'équation expérimentale de la vitesse d'autoxydation sans tenir compte de la réaction de terminaison (6).

$$(6)\qquad RO'_2 + R' \longrightarrow RO_2R$$

et dont la vitesse est :

$$v_6 = k_6\ (RO'_2)\ .\ (R')$$

Pourtant il résulte des données expérimentales que la réaction (6) ne peut pas être tenue comme négligeable quand la pression d'oxygène est inférieure à 100 m/m Hg et elle doit même dominer quand la pression est environ 8 m/m Hg. Il importe donc d'examiner l'importance relative des constantes de vitesse des réactions de terminaison pour qu'il y ait accord avec l'expérience.

Considérons la vitesse v de la réaction d'autoxydation quand la pression d'oxygène est très faible :

$$v = v_3 = k_3\ (O_2)\ .\ (R')$$

La vitesse de la réaction de terminaison étant :

$$v_5 = k_5\ (R')^2$$

La concentration des radicaux RO'_2 est négligeable.

Si l'on augmente la pression d'oxygène, la concentration (RO'_2) va croître, de même, conformément à la réaction (3).

Si la "mortalité" des radicaux RO'_2 est très faible par rapport à celle des R', c'est à dire quand k_7 est très petite devant k_5, la concentration (RO'_2) va augmenter plus vite que la pression d'oxygène et qui accelèrera la réaction (4). Il s'en suit, qu'en ce cas, la vitesse d'autoxydation s'accroîtra plus rapidement que la pression d'O_2. Ce qui est contredit par l'expérience.

On doit donc avoir :

$$k_5 = k_7$$

On peut, par conséquent, écrire pour la vitesse globale des réactions de terminaison :

$$v_t = v_5 + v_6 + v_7 = ((k_5 (RO'_2) + k_5 (R')))^2$$

$$+ k_6 (RO'_2) \cdot (R') - 2k_5^2 (RO'_2) \cdot (R')$$

et, pour qu'il y ait accord avec l'équation / 20 /, on doit avoir :

$$(k_6 - 2k_5^2) \cdot (RO'_2) \cdot (R') = 0$$

d'où $k_6 = 2k_5^2$

Ce qui signifie que les réactions de terminaison sont indépendantes de la nature chimique des radicaux libres. En désignant par X_2 la somme de leurs concentrations, la vitesse de terminaison sera :

$$v_t = k_5 X_2^2$$

Finalement l'équation / 21 / doit être remplacée par :

$$/ 22 / \quad v = \frac{\cdot k_4 \cdot \left\{ \frac{k_1}{k_5} \right\}^{0,5} \cdot (RO_2H) \cdot (RH) \cdot (O_2)}{(O_2) + \frac{k_4}{k_3} \cdot (RH)}$$

et a de l'équation / 20 / devient :

$$a = \frac{k_4}{k_3}$$

Il est à remarquer que l'équation / 22 / ci-dessus a été calculée en supposant que la réaction (2) soit suffisamment rapide pour qu'elle n'intervienne pas dans la vitesse d'autoxydation. Cette relation a été établie en tenant compte uniquement de la concentration X_2 des radicaux provenant de la transformation des radicaux primaires r', ces derniers étant issus de la décomposition des péroxydes. On admet actuellement (20) que lors de la décomposition des péroxydes c'est la liaison —O—O— qui se rompt formant des radicaux :

$$R_1—O—O—R_1 \longrightarrow 2R_1O'$$

et R_1O' n'est pas autoxydable. Comme la "population" des radicaux libres doit comprendre toutes les espèces intervenant dans la réaction, la concentration totale des radicaux libres est :

$$X = X_1 + X_2$$

où X_1 = concentration des radicaux R_1O'

X_2 = " " RO'_2 et R' dont dépend la vitesse d'autoxydation.

En posant : $X = X_1 + X_2 = 1$

X_1 représente la fraction de la concentration de R_1O' et est proportionnelle à sa vitesse de formation :

$$X_1 = \frac{v_1}{v_1 + v_2}$$

où v_1 = vitesse de formation des radicaux R_1O' (= vitesse de décomposition du péroxyde)

v_2 = vitesse de formation des radicaux R' (et aussi de RO'_2)

Ainsi l'on aura également :

$$X_2 = \frac{v_2}{v_1 + v_2}$$

Le péroxyde du linolénate d'éthyle RO_2H se décomposant binoléculairement :

$$v_1 = k_1 \cdot (RO_2H)^2$$

d'autre part :

$$v_2 = k_2 \cdot (RO') \cdot (RH) = k_2 \left(\frac{k_1}{k_5}\right)^{0,5} \cdot (RO_2H) \cdot (RH)$$

on obtient :

$$X_2 = \frac{k_2 \left(\frac{k_1}{k_5}\right)^{0,5} \cdot (RO_2H) \cdot (RH)}{k_1 (RO_2H)^2 + k_2 \left(\frac{k_1}{k_5}\right)^{0,5} \cdot (RO_2H) \cdot (RH)}$$

Finalement la vitesse de l'autoxydation doit s'écrire :

$$/ 23 / \quad v = \frac{k_2 \left(\frac{1}{k_5}\right)^{0,5} \cdot (RH)}{k_1^{0,5} (RO_2H) + k_2 \left(\frac{1}{k_5}\right)^{0,5} \cdot (RH)} \cdot \frac{k_4 \left(\frac{k_1}{k_5}\right)^{0,5} (RO_2H)(RH)(O_2)}{(O_2) + \frac{k_4}{k_3} \cdot (RH)}$$

On peut constater que si la vitesse de décomposition du péroxyde (réaction (1) est très petite et négligeable devant celle de la réaction d'initiation (réaction (2) X_2 sera égal à 1 et nous retrouvons l'équation / 22 /. C'est d'ailleurs cette hypothèse, implicitement admise, qui a permit l'obtention de cette expression. Par contre, si c'est la vitesse d'initiation qui devient très petite devant celle de la décomposition, X_2 devient :

$$X_2 = \frac{k_2 \left(\frac{1}{k_5}\right)^{0,5} \cdot (RH)}{k_1^{0,5} \cdot (RO_2H)}$$

et la vitesse de l'autoxydation sera :

$$/\ 24\ /\quad v = \frac{k_2 k_4 \frac{1}{k_5} \cdot (RH)^2 \cdot (O_2)}{(O_2) + \frac{k_4}{k_3} \cdot (RH)}$$

La vitesse d'autoxydation devenant indépendante de la concentration en péroxyde.

Bolland et Gee ont aussi vérifié l'action exercée par le péroxyde de benzoyle sur la vitesse de cette réaction.
Ils ont déterminé que la vitesse de décomposition de ce péroxyde a une allure mononoléculaire. La concentration des radicaux libres doit être proportionnelle à la racine carrée de cette vitesse, donc en ce cas, à la racine carrée de la concentration en péroxyde. La vitesse d'autoxydation étant, à son tour, proportionnelle à la concentration en radicaux libres, on obtiendra l'équation de vitesse en remplaçant dans la formule / 22 / la concentration (RO_2H) par $(Bz_2O_2)^{0,5}$ Bz_2O_2 désignant le péroxyde de benzoyle.

Les résultats obtenus en présence de Bz_2O_2 avec divers composés non saturés sont en parfait accord avec les prévisions théoriques. Il reste néanmoins que la concentration d'O_2 n'intervient pas dans la vitesse de réaction quand la pression en est supérieure à 10 m/m Hg, tandis qu'elle devait être supérieure à 100 m/m Hg quand le péroxyde était RO_2H.

Or, nous avons vu que la valeur de cette pression ne doit dépendre que de la constante :

$$a = \frac{k_4}{k_3}$$

c'est à dire du rapport des constantes de vitesses des réactions (3) et (4) elles mêmes indépendantes de la nature du catalyseur.
Pour pouvoir expliquer ces données expérimentales par l'hypothèse de Jacquemain et Berger, on doit admettre que le péroxyde de benzoyle est une substance associée en solution et que ce sont les molécules monomères qui constituent le catalyseur.
Si on suppose l'équilibre :

$$(Bz_2O_2)_2 \rightleftharpoons 2\ Bz_2O_2$$

où G = poids de péroxyde mis en oeuvre

On aura pour la concentration du monomère :

$$(Bz_2O_2) = k.G^{0,5}$$

Ce qui expliquerait que la vitesse d'autoxydation en ce cas soit proportionnelle à la racine carrée de la concentration en catalyseur.

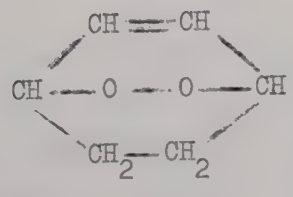
On verra plus loin qu'il y a tout lieu de croire que c'est l'oxygène absorbé à la surface du liquide qui provoque l'autoxydation et non pas celui dissout.

On peut admettre à la surface libre de la substance autoxydable la formation de complexes péroxyde/oxygène. La tension de saturation de ces complexes peuvent être différente d'un péroxyde à l'autre ; on conçoit facilement que les pressions minima au dessus desquelles la pression d'oxygène n'intervient plus dans la vitesse de réaction soient différentes suivant que le catalyseur est le péroxyde de benzoyle (pression minimum = 10 m/m Hg) ou le péroxyde du linoléate de méthyle (pression minimum = 100 m/m Hg

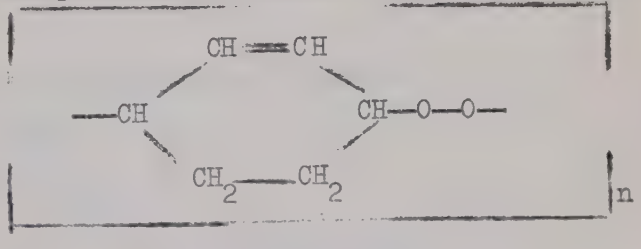
-.-.-.-.-.-.

II. L'autoxydation des dienes conjugués.

HOCK et DEPKE (21) et (22) ont étudié l'autoxydation des dienes conjugués cycliques, tels que celle du cyclopentadiène et du cyclohexadiène. Par précipitation fractionnée ils ont pu montrer que le produit de cette réaction est un mélange de péroxydes monomères (endopéroxyde) et polymères (polypéroxydes) :



endopéroxyde



polypéroxydes

où n est compris entre 2 et 8.

JACQUEMAIN de son côté (23) a expérimenté l'autoxydation d'un diène conjugué linéaire, du diméthyle-2,4-pentadiène-1,3.

Il a établi que :

1/ l'autoxydation a une allure autocatalytique ;

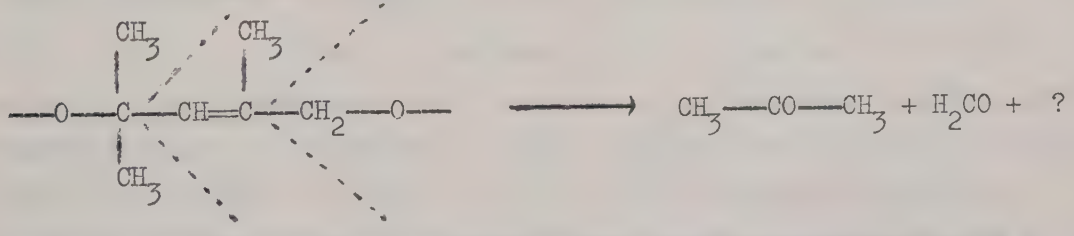
2/ la vitesse d'absorption d'oxygène passe par un maximum en fonction de la température (le maximum se situant vers 50° C) ;

3/ à la température d'ébullition (92° C), par barbottage d'oxygène, il n'y a pas de réaction ;

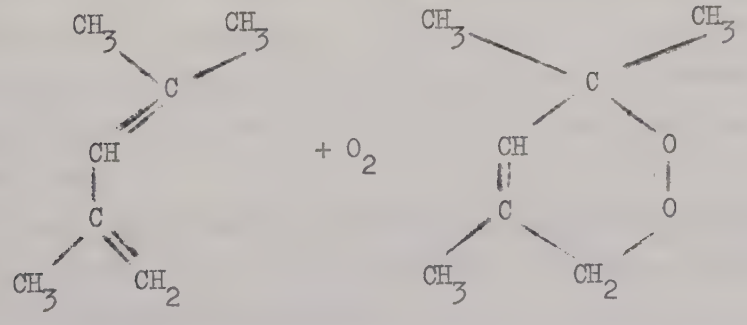
4/ que la réaction est complète à la température ordinaire (1 mol. d'O_2 absorbée par mol. de carbure) ;

5/ la réaction est incomplète à 50° C (0,8 mol. d'O_2 absorbées par mol. de carbure ; elle est beaucoup moins complète à 60° C (0,15 mol. d'O_2 absorbées par mol. de carbure).

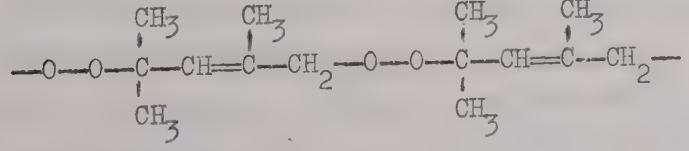
Jacquemain a trouvé, de plus, que les produits de décomposition du péroxyde obtenu sont principalement le formol et l'acétone. La formation de ces composés peut être interprétée par la réaction de décomposition suivante :



ce qui permet d'admettre une addition d'O_2 sur les carbones 1 et 4 :



auquel on doit ajouter la formation de polypéroxydes linéaires :



LOUETTE (24) reprenant les travaux de Jacquemain, a pu identifier dans les produits de décomposition de ces péroxydes les composés : formol, acétone, oxyde de mésityle, méthyle glyoxal, diacétyle, acide acétique, anhydride carbonique. Il a montré que les quatre derniers peuvent résulter de l'oxydation de l'oxyde de mésityle. On peut ajouter à ceci que ce dernier peut se former par la réaction d'aldolisation de deux molécules d'acétone conduisant à la diacétone alcool dont la déshydratation (très aisée) fournit l'oxyde de mésityle. Il est évident aussi que la condensation du formol et de l'acétone après oxydation peut conduire au méthyle glyoxal et que l'autoxydation du formol peut donner de l'acide performique dont la décomposition très facile donne de l'eau et du gaz carbonique.

Par conséquent, on peut admettre que les produits premiers de la décomposition sont ceux indiqués par Jacquemain, c'est à dire le formol, l'acétone et un produit résineux, non identifié.

Louette a montré en plus que lors de l'autoxydation du diméthyle 2-4-pentadiène 1-3, à 50° C, l'absorption d'oxygène continue au delà de 75-80 % moléculaire, si l'on prend soin d'évacuer le CO_2 accumulé dans le ballon à réaction. La quantité totale d'O_2 absorbée peut s'élever à 1,5 mol. par molécule de carbure. Mais, on l'a vu plus haut, la présence de CO_2 indique une autoxydation des produits de décomposition du péroxyde et, par conséquent, on peut supposer que l'accroissement de la quantité d'oxygène utilisée par le mélange réactionnel dans les expériences de Louette est dû à des réactions secondaires.

D'après ce même chimiste la vitesse d'autoxydation ne dépend que de la surface libre de la substance liquide en contact avec l'oxygène gazeux.

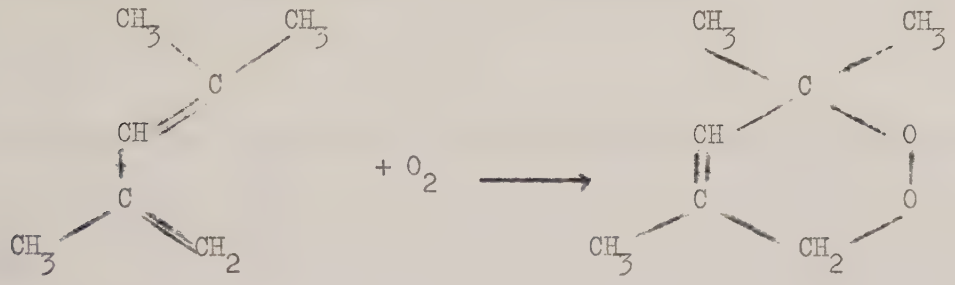
De son côté MARK (25) signale une étude de GEE (26) selon laquelle la polymérisation (autoxypolymérisation) d'un acide gras non saturé, adsorbé à l'interface eau-air en un film monomoléculaire, se produit avec une énergie d'activation anormalement basse.

On verra de même plus loin que l'autoxypolymérisation de l'huile de lin est beaucoup plus rapide quand elle est étalée en couche mince (quelques microns) qu'épaisse de quelques millimètres.

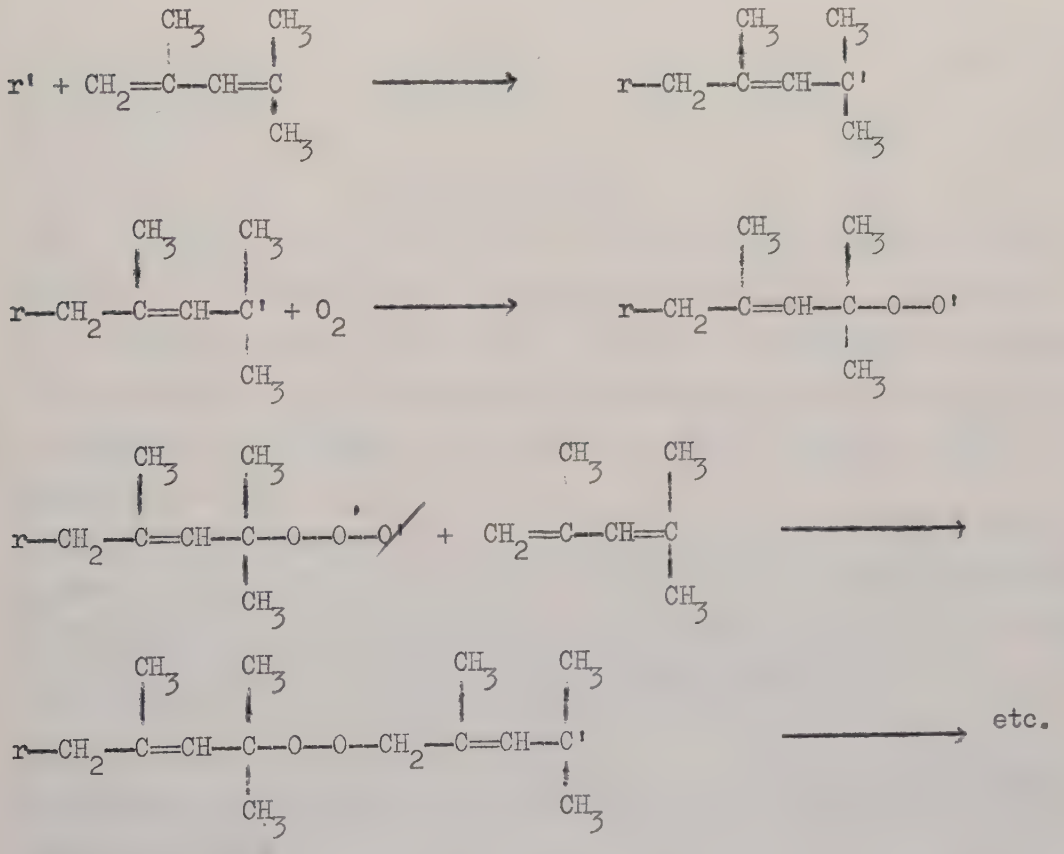
On peut conclure de ceci que l'autoxydation s'effectue à l'interface substance autoxydable-oxygène. Ce serait l'oxygène adsorbé et non pas dissout qui provoquerait l'autoxydation.

En ce qui concerne le mécanisme de cette réaction, on voit facilement qu'il doit différer de celui qui a été envisagé jusqu'ici et qui a conduit à la formation d'hydropéroxydes : RO_2H.

Dans le cas de carbure de Jacquemain la réaction normale, non catalysée doit produire un monopéroxyde :



tandis que la réaction radicalaire donne un polypéroxyde :



Ce sont des réactions de croissance de chaîne moléculaire correspondant aux réactions de propagation de chaîne (3) et (4). La longueur de la chaîne moléculaire ainsi formée mesure la longueur de la réaction en chaîne.

La longueur de la réaction en chaîne peut être définie par le rendement de la réaction de décomposition du péroxyde, c'est à dire, par le rapport des vitesses de décomposition et de l'autoxydation.

$$L = \frac{v}{v_1}$$

La vitesse v de l'autoxydation à pression élevée d'O_2 peut s'écrire :

$$v = k \cdot v_1^{0,5} \cdot (RH)$$

d'où

$$L = \frac{k (RH)}{v_1^{0,5}}$$

Au fur et à mesure que la réaction progresse, la vitesse v_1 augmente avec l'accroissement de la concentration en péroxyde, tandis que la concentration de RH diminue. On en déduit que la longueur L de la réaction, de même que la longueur des chaînes (tailles) moléculaires deviennent de plus en plus petites. Par conséquent, il ne peut pas avoir une porportionnalité simple entre la quantité d'O_2 absorbée et la concentration moléculaire du polypéroxyde formé. Or, l'expérience indique (27) que la vitesse d'autoxydation du diméthyle 2-4, pentadiène 1-3, à la température ordinaire, est une fonction linéaire de la quantité d'O_2 combinée, comme ce fut le cas du linoléate d'éthyle - étudié par Bolland et Gee.
Ainsi, pour être en accord avec la théorie radicalaire de ces réactions, il faudrait admettre que la vitesse v_1 de formation des radicaux libres (vitesse de décomposition des péroxydes) est proportionnelle au carré de la concentration en groupements mais non pas en molécules péroxydiques.

La formation des radicaux libres de même que leur comportement chimique posent d'autres problèmes.
En effet, les radicaux libres obtenus par la rupture de la liaison péroxydique possèdent eux-mêmes encore des groupements —O—O— . Or, on admet que ces radicaux sont très instables et se décomposent à leur tour rapidement. C'est ainsi qu'on explique l'allure variable de la décomposition des péroxydes.

Par exemple, la vitesse v_1 de la décomposition du péroxyde de benzoyle dans différents milieux et à concentrations initiales différentes est représentée par :

$$v_1 = k_1 P + k_2 P^x$$

où x est compris entre 0,5 et 2.

Le terme $k_2 P^x$ correspond à la décomposition induite par les radicaux libres, tandis que $k_1 P$ représente la décomposition normale (thermique) du péroxyde (28). La décomposition induite dans des conditions normales est beaucoup plus rapide que celle thermique. A l'appui de cette hypothèse, l'on évoque la décomposition rapide du péroxyde de benzoyle en présence de triphényle méthyle en solution benzenique (29). De même que l'on peut relever dans l'étude de BELL, RUST et VAUGHAN (30) concernant la décomposition du péroxyde de butyle tertiaire la réaction induite :

$$r' + (CH_3)_3 \equiv C{-}O{-}O{-}C \equiv (CH_3)_3 \longrightarrow rH + (CH_3)_3 \equiv C{-}O{-}O{-}C{=}(CH_3)_2$$
$$\qquad\qquad\qquad

Il devrait en être de même pour les radicaux participant aux réactions de croissance de chaîne et les groupements péroxydiques devraient se décomposer au fur et à mesure de leur formation. Pour être en accord avec l'expérience, on doit admettre que ce type de réaction n'existe pas ou qu'elle est de peu d'importance.

On se heurte à d'autres difficultés quand on veut établir le bilan de la réaction d'autoxydation.

Au péroxyde de Jacquemain, Louette attribue la formule suivante :

$(—R—O—O—)_n$

Par des mesures cryoscopiques il a trouvé que n ## 5 en moyenne.

La réaction de terminaison des chaînes moléculaires devant être :

$$RO—(R—O—O)'_n + RO—(R—O—O)'_n \longrightarrow O_2 + RO—(R—O—O—)_{n+m-1}—R—RO$$

La formule moyenne du péroxyde devient :

$RO—(R—O—O—)_2—R—RO$

avec n+m-1 = 2 et où RO représente les radicaux initiateurs.

On peut ainsi constater qu'il a fallu la décomposition de 1 groupement péroxydique (formation des radicaux RO') pour obtenir la formation de 2.

On voit que le rendement de la catalyse péroxydique est :

$$\frac{v}{v_1} = 2$$

Par conséquent, la vitesse de décomposition du péroxyde (vitesse de formation des radicaux libres) ne peut pas être tenue comme négligeable devant la vitesse d'autoxydation. Or, à pression d'O_2 élevée, on doit avoir :

$$v = v_3 = v_2$$

Dans ces conditions la vitesse d'autoxydation devrait être conforme à l'équation / 23 / et non pas à celle / 22 /. Ce qui est contredit par l'expérience.

Pour expliquer cette anomalie, on peut admettre que les molécules $(—R—O—O—)_5$ indiquées par Louette se sont formées non pas par les réactions de terminaison (5) ; (6) ; et (7), mais par une réaction de transfert de chaîne (moléculaire) :

$$RO{-}(R{-}O{-}O{-})'_4 + RH \longrightarrow RO{-}(R{-}O{-}O{-})_3{-}R{-}O{-}OH + R'$$

cette réaction étant identique à la réaction de propagation (4). Quoi qu'il en soit, il résulte de ce qui précède que l'identité d'allure des réactions d'autoxydation du linoléate d'éthyle et du diméthyle 2-4, pentadiène 1-3 ne peut être attribuée qu'à un hasard favorable.

-.-.-.-.-.-.

III. Essai de représentation du mécanisme de l'autoxydation

On a vu qu'il y a tout lieu de croire que c'est l'oxygène adsorbé à l'interface carbure/oxygène qui provoque l'autoxydation. En particulier, on peut admettre qu'à la surface libre du liquide il se forme des complexes (BO_2) où B représente le péroxyde :

$$B + O_2 \rightleftharpoons (BO_2)$$

et nous avons l'équation :

$$(B) \cdot p = k \cdot (BO_2)$$

d'où

$$(BO_2) = \frac{(B) \cdot p}{k} \quad \text{où } p = \text{pression d'}O_2$$

on voit facilement que

$k = p + q$ avec q = constante et sa valeur dépend de la pression de saturation.

Ainsi nous avons :

$$/\ 25\ / \qquad (BO_2) = (B) \cdot \frac{p}{p+q}$$

L'équation / 25 / est identique à la formule d'adsorption des gaz de LANGMUIR (31) :

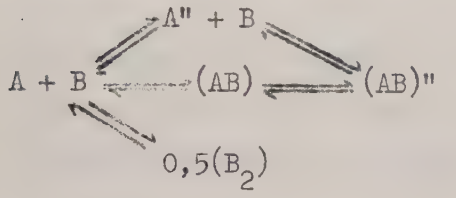
$$a = \frac{a_s \cdot p}{p + q}$$

où a = la quantité de gaz adsorbée à la pression p

a_s = " " " " de saturation

q = constante

D'autre part, on admet actuellement que l'état liquide est très proche de celui solide (32), les molécules ayant une certaine liberté pour se déplacer l'une par rapport à l'autre. On peut ainsi envisager que ce milieu est le siège de réactions d'association-dissociation, d'activations, etc.



Ce schéma peut se compliquer à l'extrême, et où :

A = molécule de la substance autoxydable
A"= " " " activée
B = " péroxyde
(AB) ; (B_2) = associations moléculaires
(AB)" = " " activées

Envisageons pour le moment les réactions suivantes :

$$A + B \rightleftharpoons (AB) \rightleftharpoons (AB)"$$

en tenant les autres comme négligeables.
Nous aurons :

$$(A) \cdot (B) = k \cdot (AB)$$

et

$$(AB) = k_1 \cdot (AB)"$$

d'où

$$(AB)" = \frac{k_1}{k} \cdot (A) \cdot (B)$$

La vitesse d'autoxydation dépendant de la réaction :

$$(AB)'' + O_2 \longrightarrow 2\,B$$

on a :

$$v = k \,.\, (A) \,.\, (B) \,.\, (O_2)$$

Conformément à l'équation / 25 /, la concentration (O_2) est donnée par :

$$(O_2) = \frac{p}{p+q}$$

La vitesse d'autoxydation devient :

$$/\ 26\ /\quad v = k \,.\, (A) \,.\, (B) \,\frac{p}{p+q}$$

L'équation / 26 / ci-dessus est identique à celles expérimentales de Bolland et Gee / 19 / et de Jacquemain et Berger concernant l'autoxydation à la température ordinaire du diméthyle 2-4 pentadiène 1-3 .

La valeur de la constante q dépendant de la pression de saturation du complexe (BO_2), on conçoit facilement qu'elle change en même temps que le péroxyde. Ceci permet de comprendre, comme nous l'avons indiqué plus haut, que la pression d'O_2 au delà de laquelle elle n'intervient plus dans la vitesse d'autoxydation du linoléate d'éthyle, soit de 100 mm Hg quand le péroxyde est RO_2H (hydropéroxyde du linoléate d'éthyle) et seulement 10 mm Hg quand le catalyseur est le péroxyde de benzoyle.

Si la concentration initiale de la substance autoxydable est égale à 1 et désignant par X la concentration en péroxyde formé au cours de la réaction, la vitesse v_B de la réaction catalytique, à pression d'O_2 élevée (c'est à dire quand la concentration d'O_2 n'intervient pas) peut s'écrire :

$$v_B = k \,.\, (1 - X) \,.\, X = kX - kX^2$$

et la vitesse v_A de la réaction normale (non catalysée) est donnée par :

$$v_A = a\,(1 - X)\ ;\ \text{où } a \text{ est une constante}$$

La vitesse globale v sera :

$$v = v_A + v_B = (kX + a)\,(1 - X) = a + (k - a)\,X - kX^2$$

On peut considérer, en accord avec le schéma des réactions d'association-dissociation, activation-désactivation ayant lieu dans le milieu liquide que d'autres réactions peuvent intervenir soit pour activer, soit pour désactiver et que ces réactions dépendant des termes en X^0 ; X^1 ; X^2 ; X^3 etc. Soient a ; b ; c ; des constantes de ces réactions pour lesquelles X n'intervient pas (termes en X^0) ;

Soient d ; e ; f ; les constantes de réactions pour lesquelles les termes sont en X^1 ;

Soient g ; h ; i ; les constantes des réactions pour lesquelles les termes sont en X^2 ; etc.

Les signes de ces constantes seront positifs ou négatifs suivant que la réaction est d'activation ou de désactivation et quand le terme en X est précédé du signe + ce sera le contraire quand le terme est précédé du signe -.

La vitesse v de la réaction d'autoxydation sera :

$$/\ 27\ /\quad v = k_1 + k_2X - k_3X^2 + k_4X^3 - k_5X^4 \ldots\ldots \text{ etc.}$$

En négligeant les termes en X^3 et supérieurs, l'on a :

$$/\ 28\ /\quad v = k_1 + k_2X - k_3X^2$$

où k_1 ; k_2 ; k_3 sont des constantes et représent les sommes algébriques des constantes a ; b ; c ; d ; e ; f ; etc.
Il est facile à voir que les valeurs des constantes k_1 ; k_2 ; k_3 dépendent de la température et l'on conçoit que l'allure de la vitesse d'autoxydation change en même temps que ce facteur.
On a vu que dans les expériences de Jacquemain, effectuées à la température ordinaire $k_1 = 0$ et $k_2 = k_3$.
Par contre, à 45-50° C et à 60-65° C $k_1 \neq 0$ et $k_2 \neq k_3$

A ces températures, au maximum de la vitesse, nous avons :

$$\frac{dv}{dX} = k_2 - 2k_3X_1 = 0$$

où X_1 = concentration en péroxyde.

On en déduit que

$$X_1 = \frac{k_2}{2k_3}$$

En fin de réaction (quand v = 0) on a :

$$v = 0 = k_1 + k_2X_2 - k_3X_2^2$$

On peut donc écrire :

$$k_1 + k_2X_2 = k_3X_2^2$$

d'où

$$k_1 + 2k_3X_1X_2 = k_3X_2^2$$

et

$$k_1 = k_3X_2 (X_2 - 2X_1)$$

Finalement nous avons :

$$/ 29 / \quad v = k_3 ((X_2(X_2 - 2X_1) + 2X_1X - X^2))$$

L'application de l'équation / 29 / aux résultats expérimentaux obtenus à 45-50° et à 60-65° C par Jacquemain est donnée dans les Tableaux XIII et XIV.

TABLEAU XIII

Vitesse d'autoxydation du diméthyle 2-4, pentadiène 1-3 à 45-50°

Temps en heures	Quantité équivalente dO_2 absorbée	k_3	Vitesse	
1	0,0132	0,0665	0,0132	
2	0,0245	0,0403	0,0113	
3	0,0455	0,0510	0,0210	$X_1 = 0,3620$

TABLEAU XIII (suite)

Temps en heures	Quantité équivalente dO_2 absorbée	k_3	Vitesse	
4	0,0655	0,0320	0,0200	
5	0,0910	0,0390	0,0255	
6	0,1150	0,0300	0,0240	$X_2 = 0,7500$
7	0,1510	0,0380	0,0360	
8	0,1950	0,0390	0,0440	
9	0,2580	0,0492	0,0630	
10	0,3280	0,0492	0,0700	
11	0,3950	0,0455	0,0670	
12	0,4650	0,0490	0,0700	
13	0,5350	0,0545	0,0700	
14	0,5900	0,0520	0,0550	
15	0,6300	0,0470	0,0400	
16	0,6700	0,0610	0,0400	
17	0,7000	0,0990	0,0300	
18	0,7350	0,1170	0,0150	
20	0,7350	-	-	

TABLEAU XIV

Vitesse d'autoxydation du diméthyle 2-4, pentadiène 1-3, à 60-65°.

Temps en heures	Quantités équivalentes d'O_2 absorbées	k_3	Vitesse
1	0,0266	7,25	0,0266
2	0,0580	5,50	0,0314
3	0,0920	5,47	0,0340
4	0,1210	5,52	0,0290
5	0,1340	5,52	0,0130
6	0,1400	2,90	0,0060
7	0,1450	-	0,0050
8	0,1490	-	0,0040
9	0,1530	-	0,0040
10	0,1540	-	0,0010
24	0,1780	-	0,0007
48	0,1860	-	0,0003

On peut constater que k_3 ainsi calculé est effectivement constant pendant la majeure partie de la réaction.

Il nous incombe maintenant de trouver une explication au fait que dans la catalyse péroxydique ce n'est pas la concentration moléculaire, mais un groupement —O—O— qui intervient. C'est ce que nous allons tenter au chapitre suivant.

-.-.-.-.-.

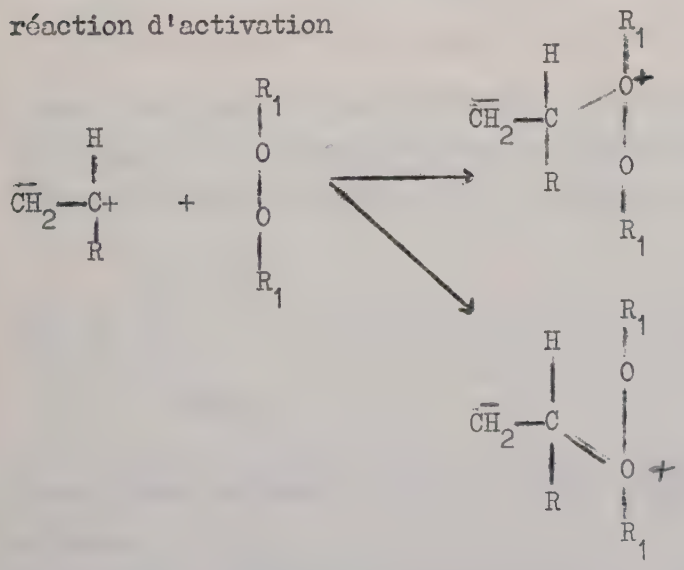
IV. La catalyse péroxydique.

Nous venons de voir que selon l'hypothèse de Jacquemain et Berger, l'action exercée par les péroxydes sur l'autoxydation, est imputable à des associations moléculaires (AB). PRICE (33) signale les études faites par MARK et JOSEFOWITZ (34), qui ayant examiné les résultats expérimentaux publiés dans la littérature chimique, sont arrivés eux aussi à la conclusion que lors de la polymérisation vinylique, on doit tenir compte de la formation de complexes : péroxyde/mononère (voir aussi à ce sujet la note du Traducteur du livre de Mark, Alfrey et Mesrobian (35). Or, on admet généralement que l'action exercée par les péroxydes sur la polymérisation vinylique consiste tout comme dans l'autoxydation, dans l'initiation de ces réactions par les radicaux libres auxquels ces composés donnent naissance.

Si l'on admet d'autre part, conformément à la théorie de Lowry (36), que l'activation des molécules réside en leur ionisation, on peut supposer la réaction d'addition suivante entre la molécule activée et le péroxyde :

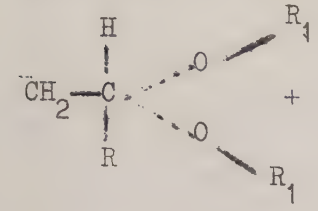
$$CH_2{=}CHR \rightleftharpoons \bar{C}H_2{-}\overset{+}{C}HR$$

réaction d'activation



réaction d'addition.

Nous admettons, en plus, que les différents composés figurant dans ces équilibres constituent des structures limites d'un état mésonère. L'énergie de résonnance en résultant favorise la formation de ces complexes et, par conséquent, l'activation. Nous représentons ces complexes activés par :



Ainsi nous attribuons l'action catalytique des péroxydes, au voisinage de 2 atomes (oxygène), à caractères basiques.

Il résulte de ceci que :

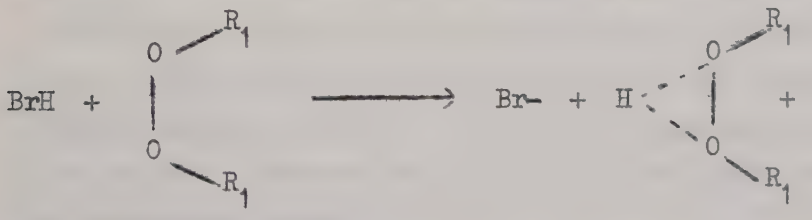
1/ tous les groupements péroxydiques d'un polypéroxyde peuvent former des complexes activés et, dans ces conditions, c'est bien la concentration en ces groupements qui doit déterminer la vitesse de réaction et non pas la concentration moléculaire du péroxyde ;

2/ on doit s'attendre, tout comme en chimie minérale, à des réactions

a) entre ions de signes opposés : $X^+ + Y^- \longrightarrow XY$

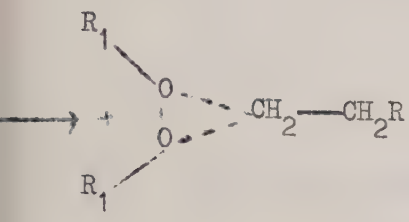
b) entre ions de mêmes signes : $2e + X^+ + X^+ \longrightarrow X_2$

C'est ainsi que l'on peut expliquer conformément à l'hypothèse que nous soutenons, l'inversion de la règle de Markovnikow quand la réaction d'addition d'un hydracide sur un composé non saturé s'effectue en présence d'un péroxyde :

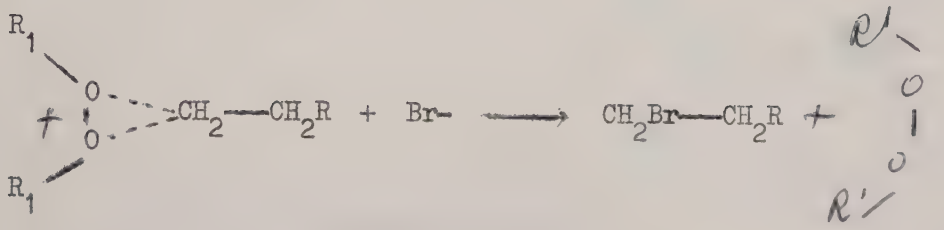


C'est l'ion complexe $R_1—O\overset{+}{—}O—R_1$ (H) qui réagit avec la molécule insaturée, activée.

Les cortèges électroniques des atomes (-O-O) porteurs de la charge électrique positive étant complets, il ne peut y avoir de réaction d'addition avec la molécule activée, mais de substitution, accompagnée d'un déplacement de la charge électrique :



et

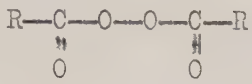


3/ on sait que la décomposition des péroxydes peut conduire à la formation de radicaux libres. Nous venons de voir comment la théorie radicalaire utilise cette propriété pour expliquer l'action catalytique de ces substances sur l'autoxydation. Les théories qui ont cours actuellement expliquent de la même manière l'influence exercée par ces composés instables sur la polymérisation vinylique, l'addition des hydracides sur les hydrocarbures non saturés (inversion de la règle de Markovnikow) et sur la vulcanisation du caoutchouc naturel.

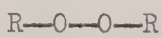
Dans la littérature chimique, on trouve la description d'un nombre considérable d'études se rapportant à ces réactions et où on fait mention de catalyseurs fort variés appartenant à la classe des substances décomposables en radicaux libres. Par contre, et pour des raisons bien compréhensibles, on ne signale que parcimonieusement l'inactivité catalytique de composés pouvant être classés dans la même catégorie.

Dans leur livre (37) Tobolsky et Mesrobian indiquent une vingtaine de composés actifs dans la polymérisation vinylique. Nous y trouvons :

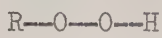
6 peracycles



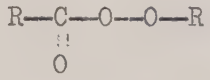
2 péroxydes d'alkyles



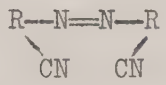
3 hydropéroxydes



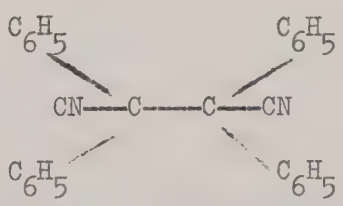
1 perester



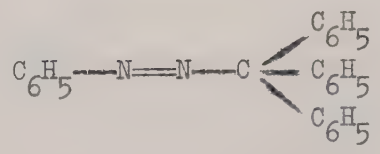
5 dinitriles azoïques



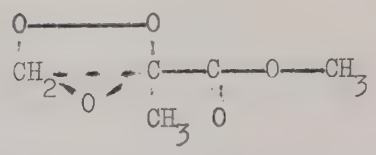
1 tétraphényle dinitryle éthane



1 benzène azo triphényle méthyle



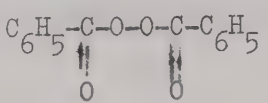
1 ozonide du méthacrylate de méthyle



20

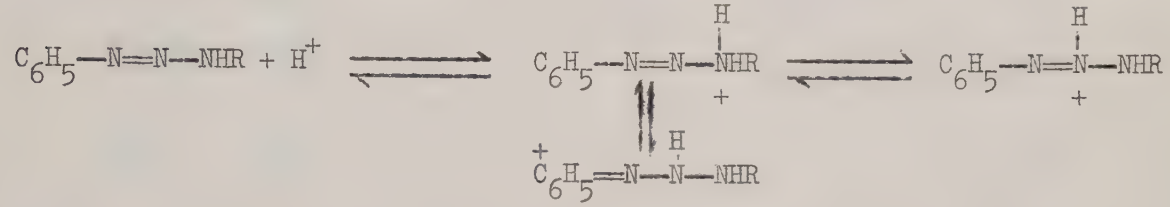
Dans un article de FARMER et MICHAEL (38) sur la vulcanisation du caoutchouc naturel, nous trouvons comme agents de vulcanisation:

un péroxyde d'acyle (péroxyde de benzoyle) :

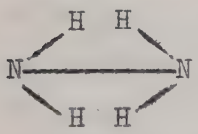


ne sont pas des catalyseurs de polymérisation vinylique.

Nous avons admis plus haut que l'activité catalytique des péroxydes est due à l'existence du groupement bi-basique -O--O- permettant la formation d'ions complexes mésomères. Or, on peut constater, le phényle-azo-triphényle-méthane mis à part, que tous les composés "actifs" possèdent des groupements bi-basiques permettant la formation d'ions complexes mésomères : -S--S ; NC--R--CN ; et aussi : C_6H_5--N=N--NHR. Pour ce dernier, on peut avoir l'ion :



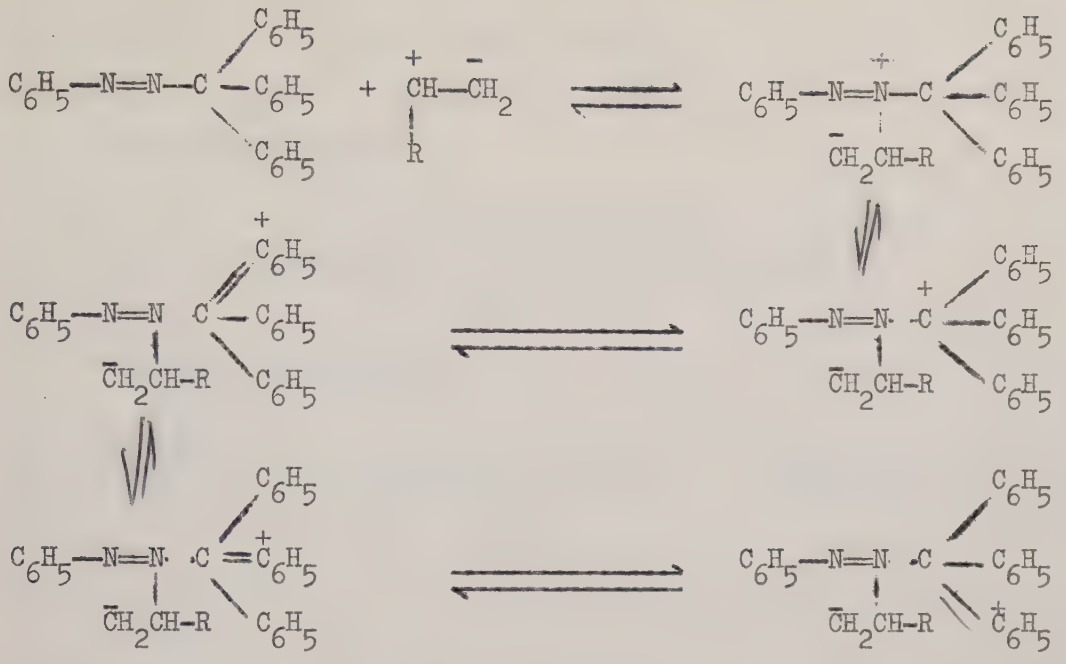
Par contre les composés "inactifs", ou n'ont pas de groupements bi-basiques ou ne peuvent former d'ions complexes mésomères. C'est ainsi que les hydrazines substitués par des radicaux phényles ne sont pas basiques à l'azote correspondant tandis que les hydrazines substitués par des radicaux alkyles, quoique bi-basiques ne peuvent former d'ions mésomères par leur structure stérique. On admet, en effet, que les composés de l'azote trivale ont une structure pyramidale :



et, par conséquent, la mésomérie envisagée ne peut s'établir :

Par contre, les tétracoordonnés ont une forme tétraédrique donnant lieu à la tautomérie.

En ce qui concerne le phényle-azo-méthane, probablement monobasique, la possibilité de formation d'un ion complexe mésomère est grande.



Chacune des trois dernières structures limites possède trois variantes : 2 orthos, 1 para et nous avons ainsi 12 structures limites possibles.
Il résulte de ce qui précède que la décomposition des molécules en radicaux libres n'est pas une condition suffisante ou nécessaire pour que ces composés soient des catalyseurs de polymérisation ou de vulcanisation. Par contre, il nous semble, que la faculté de former des ions complexes mésomères en est une.
On admet, d'après la théorie radicalaire, que les composés inactifs donnent naissance à des radicaux libres à faible énergie interne ne pouvant, de ce fait, initier des réactions en chaîne. Tel serait le cas de l'hexa-phényle-éthane se dissociant en tri-phényle-méthyle et lequel ne catalyse pas la polymérisation vinylique. Or, cette explication n'est pas toujours valable. C'est ainsi que l'hydrogénation des hydrocarbures insaturés par l'hydrogène naissant devrait donner lieu à des réactions en chaîne.
On admet, en effet, qu'il se forme préalablement de l'hydrogène atomique :

1/ $H^+ + e \longrightarrow H'$

L'atome H' ayant un contenu énergétique très élevé, on peut prévoir les réactions suivantes :

2 / $CH_2{=}CHR + H' \longrightarrow CH_3{-}\overset{\overset{H}{|}}{\underset{\underset{R}{|}}{C'}}$

réaction d'initiation

3// $CH_3{-}\overset{\overset{H}{|}}{\underset{\underset{R}{|}}{C'}} + CH_2{=}CHR \longrightarrow CH_3{-}CHR{-}CH_2{-}\overset{\overset{H}{|}}{\underset{\underset{R}{|}}{C'}}$

réaction de propagation

4 / $CH_3{-}\overset{\overset{H}{|}}{\underset{\underset{R}{|}}{C'}} + CH_3{-}CHR{-}CH_2{-}\overset{\overset{H}{|}}{\underset{\underset{R}{|}}{C'}} \longrightarrow CH_3CHR{-}CHR{-}CH_2{-}CHR{-}CH_3$

5 / $CH_3{-}\overset{\overset{H}{|}}{\underset{\underset{R}{|}}{C'}} + H' \longrightarrow CH_3{-}CH_2R$

6 / $H' + H' \longrightarrow H_2$

réactions de terminaison

On sait que dans les produits d'hydrogénation, on ne trouve que ceux résultant des réactions 5/ et 6/. Par conséquent, on doit écrire :

7 / $CH_2{=}CHR + 2H^+ + 2e \longrightarrow CH_3{-}CH_2R$

8 / $2H^+ + 2e \longrightarrow H_2$

Autrement dit, l'atome H' formé intermédiairement ne constitue pas une entité cinétique.

On voit ainsi qu'un atome (ou un radical) libre, à énergie interne élevée peut ne pas se comporter comme initiateur d'une réaction en chaîne.

Nous supposons que la formation de l'atome H' donne lieu à un équilibre, que nous écrivons :

9 / $H+ + e \rightleftharpoons H' + E_a$

où E_a représente l'énergie interne contenue dans l'atome H' et qu'on peut appeler énergie de valence libre (EVL).

E_a étant très grande, l'équilibre 9 / est déplacé vers la gauche, c'est à dire que l'H' n'existe qu'à l'état potentiel. On peut, de même, admettre la réversibilité de la réaction :

$$10\ /\quad H' + CH_2{=}CHR \rightleftharpoons CH_3{-}\overset{\displaystyle H}{\overset{|}{C'}}{-}R + E_{r-a}$$

où E_{r-a} représente la différence des contenus énergétiques de H' et du radical $CH_3{-}C'H_2$

E_{r-a} est positive ou négative suivant que l'EVL du radical est plus ou moins élevée que celle de l'H'. En désignant par E_r l'énergie de valence libre du radical, nous avons : $E_r = E_a + E_{r-a}$

Finalement la réaction globale de formation du radical devient :

$$11\ /\quad H^+ + e + CH_2{=}CHR \rightleftharpoons CH_3{-}\overset{\displaystyle H}{\overset{|}{C'}}{-}R + E_a + E_{r-a}$$

$$= CH_3{-}\overset{\displaystyle H}{\overset{|}{C'}}{-}R + E_r$$

Si E_r est très petite (ce qui n'est pas le cas général), la réaction de formation du radical a lieu, elle ne s'effectue pas dans le cas contraire (le radical n'existe qu'à l'état potentiel).

On peut représenter de même la réaction de $2H^+$ sur $CH_2{=}CHR$:

$$12\ /\quad 2H^+ + 2e + CH_2{=}CHR \rightleftharpoons CH_3{-}CH_2R + 2E_a + E_{p-2a}$$

$$= CH_3{-}CH_2R + E_p$$

où E_p représente l'EVL de la molécule à valences complètes et qui est nulle par définition. Par conséquent, la réaction est complète de gauche à droite.

Pour expliquer la décomposition rapide des péroxydes en présence de monomères vinyliques lors de la réaction de polymérisation, Price (39) admet avec MATHESON (40) la possibilité d'une dissociation réversible :

$$R{-}O{-}O{-}R \rightleftharpoons 2RO^{\cdot}$$

Nous ajoutons à cette hypothèse que l'équilibre ci-dessus peut s'écrire :

$$R{-}O{-}O{-}R \rightleftharpoons 2RO^{\cdot} + 2E_r$$

E_r de ces radicaux étant très élevée, l'équilibre est déplacé vers la gauche et RO' n'existe qu'à l'état potentiel.

Pour représenter les réactions de ces radicaux avec les molécules environnantes ou entre eux, on peut suivre le même raisonnement que celui que nous avons développé avec les atomes H', c'est à dire qu'elles donnent naissance soit à des radicaux à faibles EVL (qui seuls possèdent un certain domaine d'existence) soit à des composés à valences complètes, dans le cas contraire, par exemple :

$$2RO^{\cdot} + R_1H \longrightarrow ROH + ROR_1$$

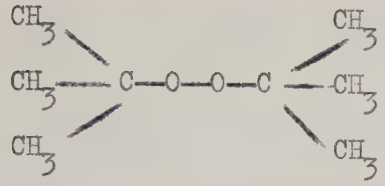
ou

$$2RO^{\cdot} + R_1{-}CH{=}CH{-}R_2 \longrightarrow \begin{matrix} R_1 & & R_2 \\ & CH{-}CH & \\ RO & & OR \end{matrix}$$

L'attaque simultanée d'une molécule par 2 radicaux est d'autant plus plausible que la décomposition des péroxydes conduit obligatoirement à la formation d'une paire de radicaux, lesquels sont, d'ailleurs, susceptibles de réagir entre eux après transformation.

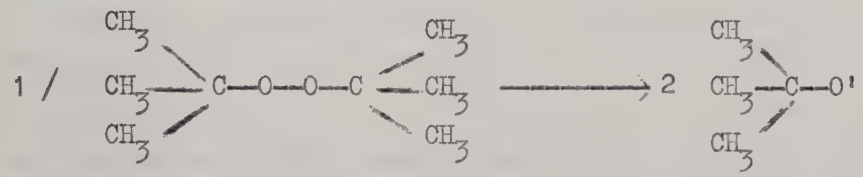
Ces considérations permettent d'expliquer que la formation des produits obtenus lors de la décomposition des péroxydes à basses températures puisse être représentée par les schémas de la chimie classique.

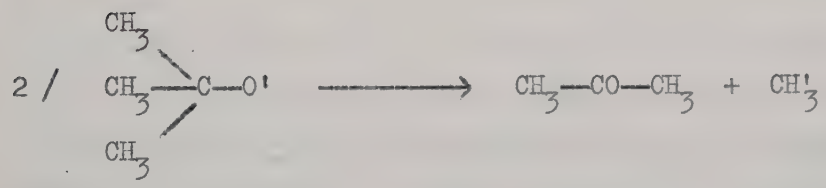
Soit, par exemple, la décomposition thermique du péroxyde de butyle tertiaire :



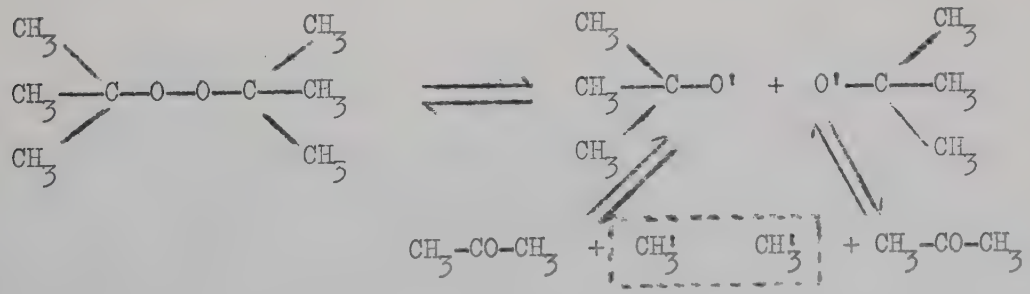
péroxyde de butyle tertiaire

Tobolsky et Mesrobian (41) signalent, principalement à la suite des travaux de Vaughan et de ses collaborateurs (42), que la décomposition de ce péroxyde en phase vapeur et à des températures comprises entre 140 et 160° C, est du premier ordre. On en conclue à une décomposition non induite de ce composé. A des températures comprises entre 120 et 300° C et en présence d'éléments de remplissage en verre (tels que la laine de verre), on trouve uniquement par mol. de péroxyde décomposée de l'acétone (2 mol.) et de l'éthane (1 mol.) :





D'après les hypothèses que nous avons faites plus haut, nous représentons cette dissociation par :



$\longrightarrow$ 2 $CH_3—CO—CH_3$ + $CH_3—CH_3$

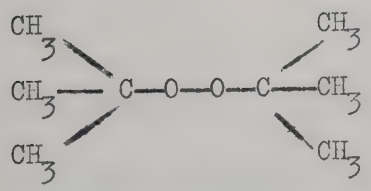
Par contre, en l'absence d'éléments de remplissage, on obtient en plus de l'éthane et de l'acétone, 5 - 10 % de méthane, de méthyle-éthyle-cétone et des cétones supérieures :

4 / CH'_3 + $CH_3—CO—CH_3$ $\longrightarrow$ CH_4 + $CH_3—CO—CH'_2$

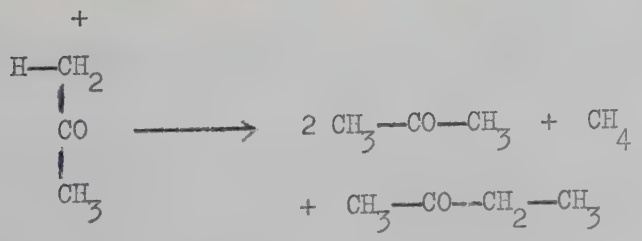
5 / $CH_3—CO—CH'_2$ + CH'_3 $\longrightarrow$ $CH_3—CO—CH_2—CH_3$

La réaction de l'acétone avec le radical CH'_3 est expliquée par le fait que l'acétone donne facilement naissance à des radicaux libres. Il est néanmoins surprenant de constater que la liaison —O—O— puisse résister à l'attaque des radicaux méthyles sachant que le péroxyde de benzoyle est rapidement décomposé à la température ordinaire par des radicaux de faible énergie comme le trityle.

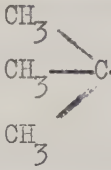
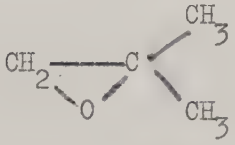
Nous venons de montrer comment nous expliquons la formation de l'acétone et de l'éthane par la dissociation réversible du péroxyde. Nous assimilons ainsi le péroxyde à un système où la molécule est en équilibre avec des radicaux libres (en état potentiel). Pour simplifier l'écriture, nous ne représenterons que la molécule normale, la dissociation étant sous-entendue. C'est ainsi que, selon nos suppositions, l'on peut expliquer la formation de la méthyle-éthyle-cétone :



+



BELL, RUST et VAUGHAN ont étudié la décomposition de ce même péroxyde en milieu liquide et à 110° C. Après 30,5 heures de chauffage, des 100 gr. de péroxyde mis en oeuvre, ces chimistes ont récupéré 30,4 gr. de substance non décomposée. Pour 100 mol. de péroxyde décomposés, ils ont trouvé :

alcool butylique tertiaire	 ;	49,6 mol.
acétone	$CH_3—CO—CH_3$	65,5 mol.
oxyde d'isobutylène		69,8 mol.
méthane	CH_4	62,5 mol.
éthane	$CH_3—CH_3$	1,9 mol.
polymères		traces

L'ensemble de ces molécules représente 92,5 mol. de péroxyde .

Conformément à la théorie radicalaire, on admet la suite de réactions :

1 / $(CH_3)_3COOC(CH_3)_3 \dashrightarrow 2\,(CH_3)_3CO^{\bullet}$

2 / $(CH_3)_3CO^{\bullet} \longrightarrow CH_3—CO—CH_3 + CH_3^{\bullet}$

3 / $(CH_3)_3CO^{\bullet} + (CH_3)_3COOC(CH_3)_3 \longrightarrow (CH_3)_3COH + (CH_3)_3COOC(CH_3)_2CH_2^{\bullet}$

4 / $CH_3^{\bullet} + (CH_3)_3COOC(CH_3)_3 \longrightarrow CH_4 + (CH_3)_3COOC(CH_3)_2CH_2^{\bullet}$

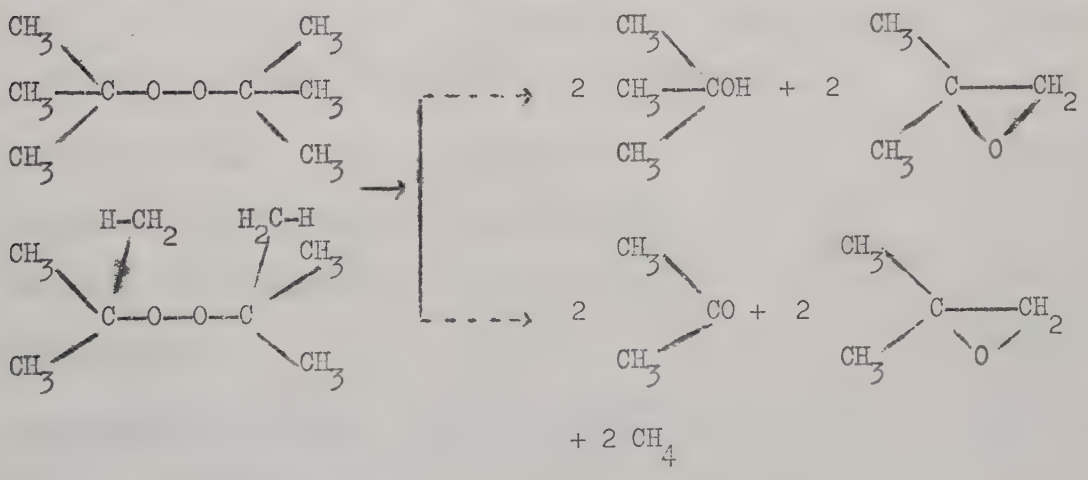
5 / $(CH_3)_3COOC(CH_3)_2CH_2^{\bullet} \longrightarrow (CH_3)_3CO^{\bullet} + CH_2\!\!<\!\!\!>\!\!C(CH_3)_2$ (O)

6 / $CH_3^{\bullet} + CH_3^{\bullet} \longrightarrow CH_3—CH_3$

On peut constater que ces réactions radicalaires sont différentes en milieu liquide que dans la phase gazeuse. On peut même remarquer que les réactivités de l'acétone et de l'oxyde d'isobutylène avec le radical méthyle sont inversées dans ces deux états. Le radical méthyle attaque l'acétone et est sans action sur la molécule de péroxyde gazeux, pendant que le même radical réagit uniquement avec le péroxyde en milieu liquide. La réaction des radicaux libres avec le péroxyde (réactions 3 ; 4 ; 5) suivie de décomposition constitue ce qu'on appelle la décomposition induite ou en chaîne du péroxyde.

D'après le bilan de la réaction globale, elle doit représenter aussi la réaction dominante. En effet, 70 % du péroxyde ont été décomposés par la réaction radicalaire si l'on tient compte de la quantité d'oxyde d'isobutylène formée. Ce pourcentage s'élève à 98 % si l'on considère qu'il n'y a que 2 mol. formées par la réaction de terminaison (réaction 6), la décomposition thermique devant fournir autant de molécules issues des réactions de terminaison qu'il y en avait de péroxyde décomposé.

D'après notre hypothèse, en milieu liquide, il se forme une association moléculaire de 2 mol. de péroxyde et c'est ce complexe qui se décompose :



L'hypothèse que nous suggérons pour représenter le mécanisme de la catalyse péroxydique doit pouvoir aussi expliquer la formation des différents produits obtenus lors de la décomposition des péroxydes en solution. Les réactions que subissent les molécules du solvant doivent être conformes à la théorie d'activation que nous avons indiquée plus haut.

C'est ce que nous essayerons de démontrer en prenant comme exemple la décomposition du péroxyde de benzoyle en solution dans le cyclohexane et le cyclohexène étudiée par HERMANS et VAN EYK (43).

Faisant bouillir à reflux pendant 22 heures, 20 gr. de péroxyde de benzoyle

et 46,70 gr. de cyclohexane, ces chimistes ont trouvé par mol. de péroxyde décomposées :

benzène	C_6H_6	0,5 mol.
phényle-cyclohexane	$C_6H_5—C_6H_{11}$	0,1 mol.
acides carboxyliques dont		0,99 mol.
acide benzoïque	$C_6H_5—COOH$	0,35 mol.
acide para-cyclohexyle-benzoïque	$C_6H_{11}-C_6H_4—COOH$	

(le reste étant constitué de l'acide ortho-cyclohexyle-benzoïque et d'acides tricycliques non identifiés).

gaz carbonique	CO_2	0,96 mol.
benzoate de phényle	$C_6H_5-CO_2-C_6H_5$	0,03 mol.

Dans leurs études avec le cyclohéxène, ils en ont fait bouillir à reflux 47 gr. en présence de 18 gr. de péroxyde de benzoyle, pendant 24 heures. Par mol. de péroxyde décomposées, ils ont obtenu :

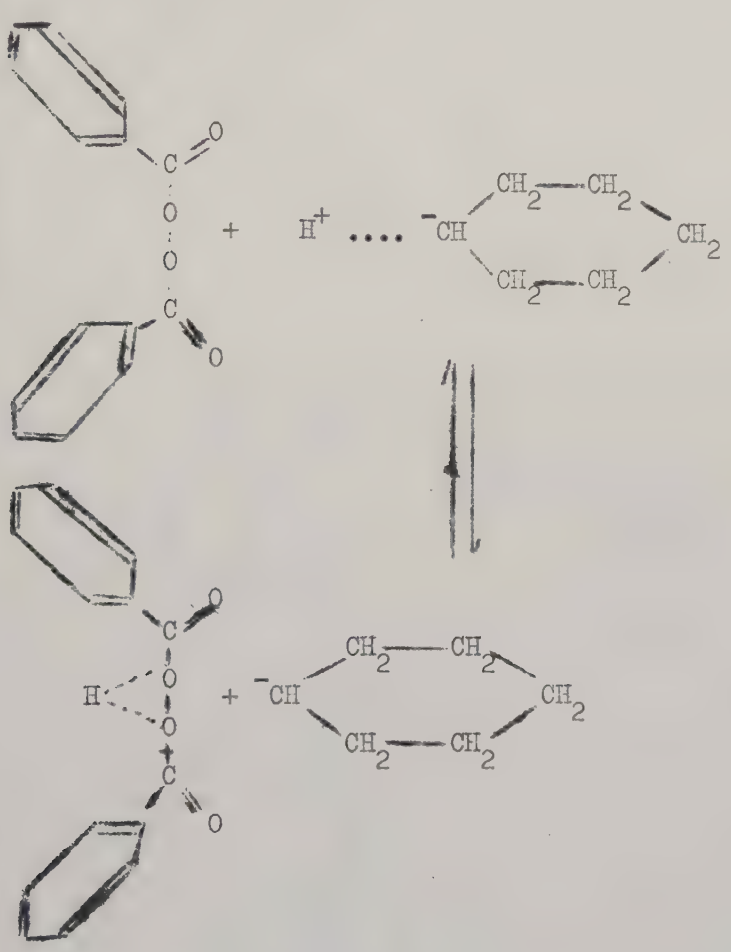
acide benzoïque	$C_6H_5—COOH$	0,31 mol.
benzoate de cyclohexenyle	$C_6H_5—COO—C_6H_9$	0,13 mol.
benzoate de cyclohexyle	$C_6H_5—COO—C_6H_{11}$	0,70 mol.
dicyclohexene	$C_6H_9—C_6H_9$	0,15 mol.
cyclohexyle-cyclohexène	$C_6H_{11}-C_6H_9$	0,06 mol.
benzoate de cyclohexenyle cyclohexyle	$C_6H_5—COO—C_6H_{10}—C_6H_9$	0,11 mol.
benzoate de cyclohexyle cyclohexyle	$C_6H_5-COO-C_6H_{10}-C_6H_{11}$	0,04 mol.

Il existe encore en quantités non déterminées : benzène, cyclohexane, des benzoates tricycliques.

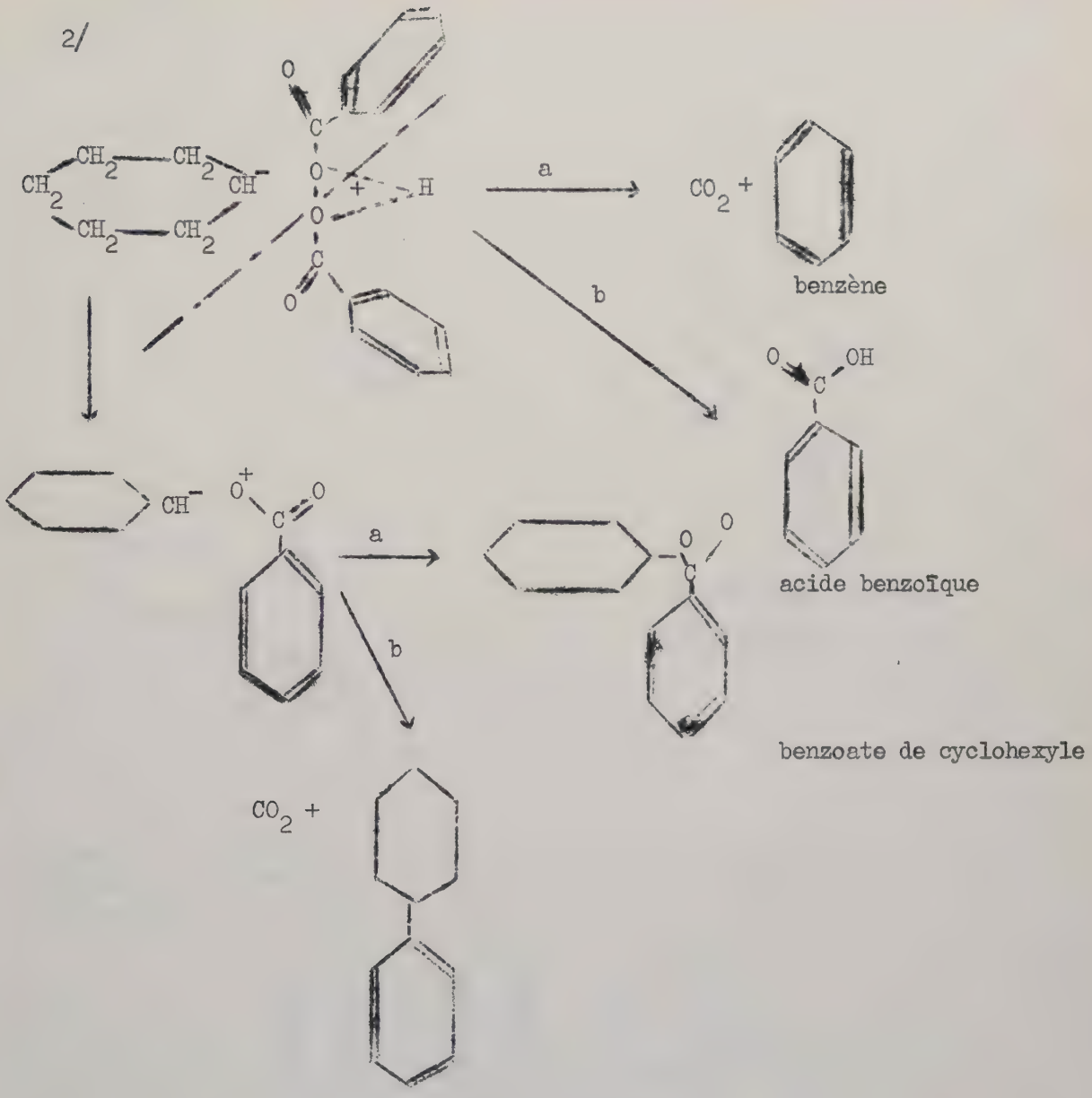
gaz carbonique	CO_2	0,30 mol.

Ces chimistes ont indiqué les réactions radiculaires permettant l'obtention de ces composés. Suivant notre hyptothèse, on peut envisager les réactions suivantes :

Réactions du péroxyde de benzoyle avec le cyclohéxane :

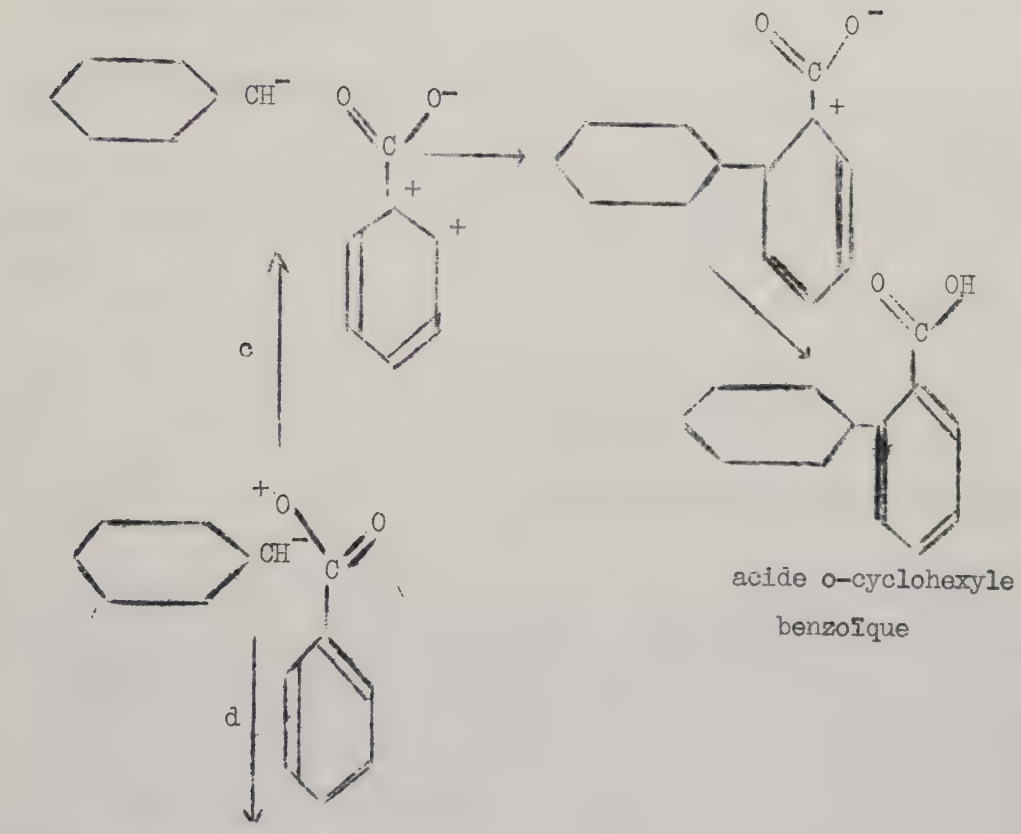


2/

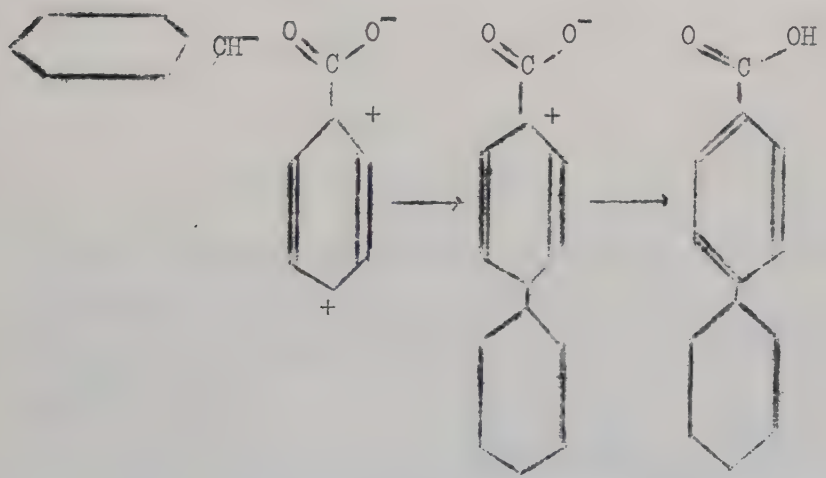


phényle cyclohexane

3/ (suite)



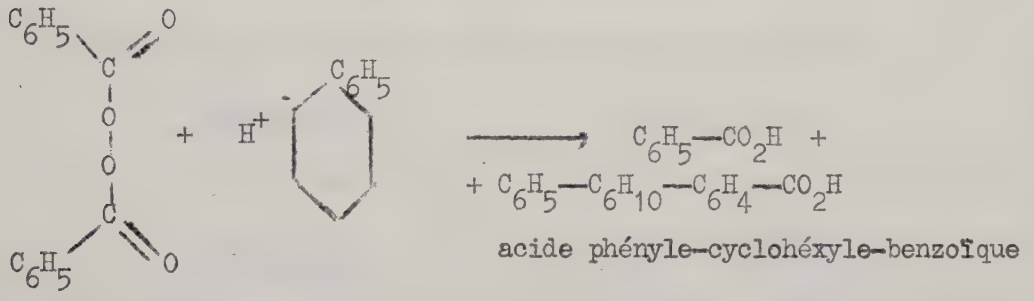
acide o-cyclohexyle benzoïque



acide p-cyclohexyle-benzoïque

La présence du benzoate de phényle peut s'expliquer par la décarboxylation du péroxyde de benzoyle :

tandis que celle des acides tricycliques, par la réaction du péroxyde avec les produits de la réaction, tels que le phényle-cyclohéxane :



acide phényle-cyclohéxyle-benzoïque

En représentant les molécules du solvant par RX, lesquelles activées, donnent naissance à $R^- \ldots X^+$ (dans le cas du cyclohexane : X = H), schématiquement, le péroxyde de benzoyle donne avec le cathion X^+ :

1/ $C_6H_5X + CO_2$

et 2/ $C_6H_5—CO_2X$

cependant avec l'anion R^- on peut obtenir :

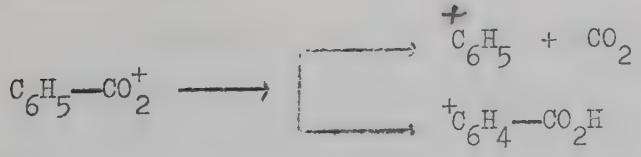
1/ $C_6H_5—CO_2R$

2/ $C_6H_5—R + CO_2$

3/ $R—C_6H_4—CO_2H$

Il est à remarquer que Hermans et Van Eyk n'ont pas décelé dans les produits de la réaction, les esters $C_6H_5—CO_2X$.

Ceci peut être expliqué par l'instabilité de l'ion $C_6H_5—CO_2^+$ se transformant aisément en :



conformément aux réactions 3 b ; 3 c ; 3 d ; supprimant celle de 3a.

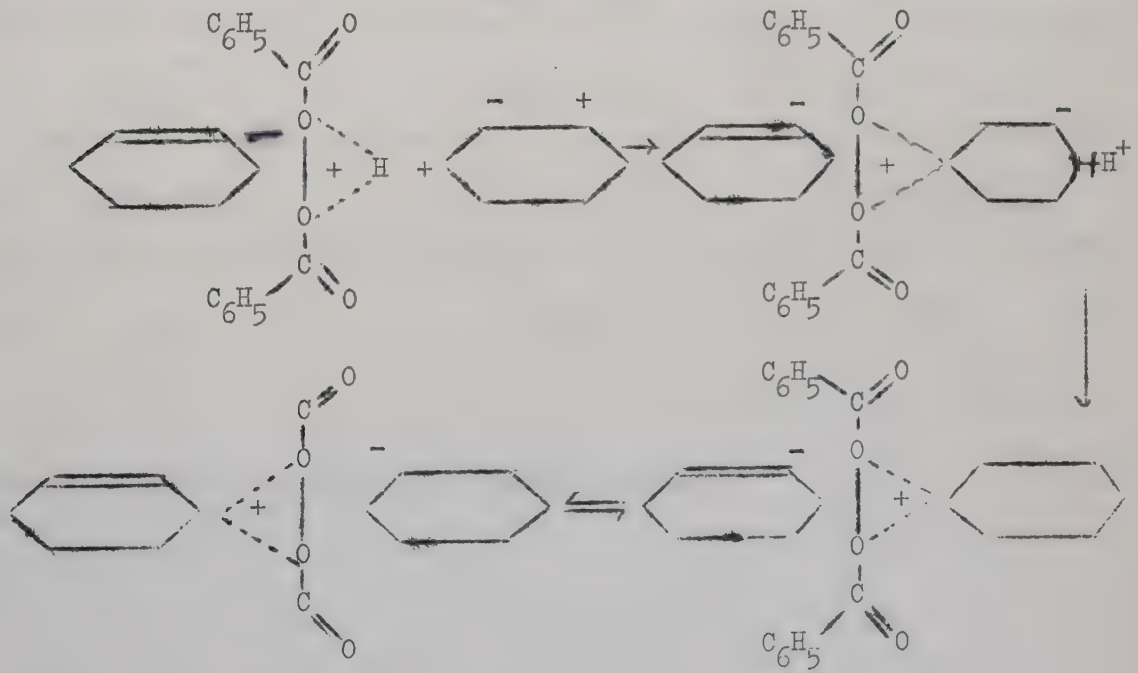
La décomposition du péroxyde de benzoyle en présence de cyclohexène doit conduire à des réactions plus variées étant donné que l'activation du cyclohexène peut concerner soit l'H sur un carbone en alpha par rapport à la double-liaison, soit la double-liaison elle-même.
Dans ces conditions on peut s'attendre, en plus des réactions du péroxyde avec le solvant, à celles entre molécules de cyclohexène activées et où le péroxyde joue le rôle de catalyseur, ne nécessitant pas sa décomposition.

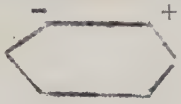
L'activation du cyclohéxène peut se faire de deux façons :

1 /

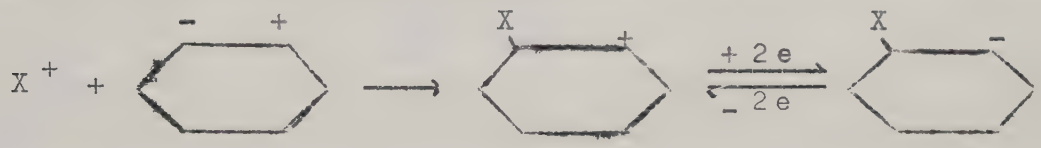
2 /

La forme activée I, en association avec le péroxyde, peut réagir avec la forme activée II par une réaction de substitution, aboutissant à des complexes à polarités réversibles par suite du caractère amphotere du carbone :



Ainsi, en désignant par X^+ le cathion formant l'ion complexe avec le péroxyde, on a la réaction avec  :

Le tableau suivant indique les ions que l'on peut, par cette voie, obtenir :



1	H^+	$C_6H_{11}+$	$C_6H_{11}^-$
2	$C_6H_9^+$	$C_6H_9—C_6H_{10}^+$	$C_6H_9—C_6H_{10}^-$
3	$C_6H_{11}^+$	$C_6H_{11}—C_6H_{10}^+$	$C_6H_{11}—C_6H_{10}^-$
4	$C_6H_9-C_6H_{10}^+$	$C_6H_9-C_6H_{10}-C_6H_{10}^+$	$C_6H_9-C_6H_{10}-C_6H_{10}^-$
etc.	etc.	etc.	etc.

La réaction de ces ions entre eux, suivant le schéma :

$R^- + X^+ \longrightarrow RX$

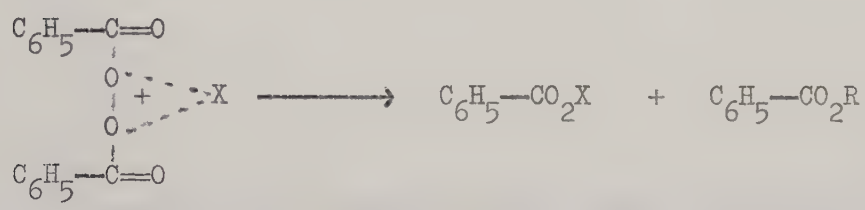
conduit aux composés suivants, identifiés par Hermans et Van Eyk :

$$H^+ + C_6H_{11}^- \longrightarrow C_6H_{12}$$

$$C_6H_9^+ + C_6H_9^- \longrightarrow C_6H_9—C_6H_9$$

$$C_6H_{11}^+ + C_6H_9^- \longrightarrow C_6H_{11}—C_6H_9$$

Tandis que le péroxyde de benzoyle, se décomposant, réagit avec les ions pour donner de l'acide benzoïque et des benzoates :



$$C_6H_5—CO_2X + C_6H_5—CO_2R$$

C'est ainsi que l'on obtient avec :

$$H^+ \longrightarrow C_6H_5—CO_2H$$

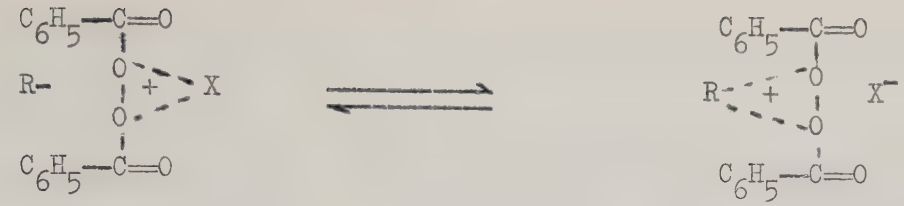
$$C_6H_9^+ \text{ ou } - \longrightarrow C_6H_5—CO_2—C_6H_9$$

$$C_6H_{11}^+ \text{ ou } - \longrightarrow C_6H_5—CO_2—C_6H_{11}$$

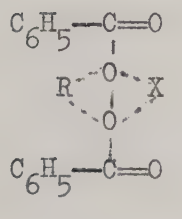
$$C_6H_{11}—C_6H_{10}^+ \text{ ou } - \longrightarrow C_6H_5—CO_2—C_6H_{10}—C_6H_{11}$$

$$C_6H_9—C_6H_{10}^+ \text{ ou } - \longrightarrow C_6H_5—CO_2—C_6H_{10}—C_6H_9$$

On peut remarquer dans la réaction du péroxyde de benzoyle avec le cyclohexène, l'absence totale des acides benzoïques substitués, contrairement à ce qui se passe avec le cyclohéxane.
On peut supposer que cela est imputable à la réversibilité des polarités à l'intérieur du complexe :



Cet équilibre est le résultat de déplacements électroniques, c'est à dire que les électrons circulent librement entre les atomes intervenant dans la formation du complexe, celui-ci peut être représenté par des liaisons partielles :



et la rupture de la liaison —O—O— conduit aux esters indiqués.

Dans le cas du cyclohéxane, la formation de l'ion H^- devant être exclue, il ne peut donner naissance à des complexes à polarités réversibles. Dans ce cas, comme nous l'avons indiqué, c'est la formation d'acides benzoïques substitués qui doit dominer.

-.-.-.-.-.-.-.-.

V. Autoxypolymérisation de l'huile de lin.

Il a été reconnu depuis longtemps que la siccativité de l'huile de lin est étroitement liée à son insaturation et à son aptitude à l'autoxydation. Le constituant prinipal , appelé linoxyne, de l'huile sèche, est un produit d'oxydation de l'huile. C'est ainsi que FAHRION (44), par exemple, dès 1904 a admis la formation d'un péroxyde primaire par fixation d'une mol. d'O_2 sur une double-liaison :

et c'est ce péroxyde qui donnerait naissance à la linoxyne de formule non identifiée.

Si l'on examine les conditions de séchage d'une couche d'huile d'une épaisseur de 10 microns, par exemple, et au contact de l'air, on constate un accroissement progressif de la viscosité pour qu'après 5 jours, à la température ordinaire, on obtienne une pellicule infusible et insoluble dans les solvants habituels. Si l'on a eu soin de dissoudre, préalablement, dans l'huile de lin un catalyseur d'autoxydation, tel qu'un sel organique de Co, pour une teneur en Co métal d'environ 0,1 %, la vitesse d'autoxydation s'est considérablement accrue. Cette action du Co a été démontrée par DUPONT et ses collaborateurs (16). Corrélativement le temps de séchage de la couche d'huile n'est plus que de quelques heures (6-7 H). On voit ainsi que c'est la vitesse d'autoxydation qui doit donner le pas à la siccativité. Par conséquent, le phénomène du séchage peut être considéré comme un indicateur optique de l'autoxydation.

Nous avons effectué quelques essais très simples pour déterminer les conditions de séchage de l'huile de lin dans le but de mieux "voir" la réaction d'autoxydation.

Les particularités du phénomène de la siccativité et, par conséquent, les résultats de nos essais sont bien connus par les techniciens de la peinture. Assez curieusement, à notre connaissance, aucune étude n'a été pourtant entreprise jusqu'à présent pour en trouver les causes. L'une de ces particulatités consiste dans le fait qu'une couche d'huile d'une épaisseur d'environ 3 mm (essai que nous avons effectué en versant de l'huile dans une boite de Pétri), n'a vu sa viscosité augmenter que beaucoup plus lentement pour obtenir en surface une mince pellicule au bout de 5 mois.

On doit conclure de ce fait (le séchage indiquant le progrès de l'autoxydation) que la vitesse d'autoxydation par mol. gramme d'huile diminue quand l'épaisseur de la couche augmente. D'ailleurs, dans l'industrie des peintures, l'huile de lin est manipulée généralement sans précaution en présence d'air et elle doit donc être saturée d'O_2 proportionnellement à sa pression partielle, conformément à la loi de Henry. Or, on sait depuis les travaux de DUFFRAISSE (45), que lors de l'autoxydation des substances liquides,

ayant une certaine tension de vapeur, la réaction ne s'effectue pas en phase gazeuse. Il en a été conclu que cette réaction se produit en milieu liquide grâce à l'oxygène qui y est dissout.

Si tel était le cas, la vitesse d'autoxydation par mol. gr. d'huile devrait être constante quelque soit l'épaisseur de la couche. On ne peut en tenir responsables ni la lenteur de la dissolution, ni celle de la diffusion de l'O_2 dans l'huile, car ce serait ces phénomènes qui détermineraient la vitesse d de la réaction globale. Or, nous venons de voir l'action des catalyseurs d'autoxydation sur la vitesse de séchage et ce qui élimine l'influence de ces facteurs.

Cex résultats sont à comparer avec les observations de LOUETTE concernant l'autoxydation du diméthyle 2-3, pentadiène 1-3. Nous avons indiqué au Chapitre II que l'autoxydation de cet hydrocarbure en présence d'une pression d'O_2 de 1 atm. dépend de la surface libre du liquide. Il s'en suit que lors des essais de Louette la vitesse de réaction par mol. gr. d'hydrocarbure diminue quand la surface diminue. Ce qui revient à dire que cette vitesse diminue quand pour une surface libre constante on augmente le volume et, par conséquent, la hauteur occupée par la substance autoxydable.

Louette, de plus, à la suite de Jacquemain, a montré qu'un accroissement de la pression d'O_2 n'intervenait pas dans la vitesse de cette réaction. Les vitesses de dissolution et de diffusion d'O_2 dépendant de la pression de ce gaz, on doit éliminer ces facteurs pour expliquer l'influence de la surface libre.

Par conséquent, il ne reste qu'à conclure que la réaction d'autoxydation s'effectue à l'interface liquide O_2 et on peut supposer que c'est l'O_2 adsorbé qui provoque l'autoxydation.

Cette adsorption, comme nous l'avons indiquée, doit obéir à la formule de Langmuir ; ce qui infirme, comme nous l'avons vu aussi, le schéma réactionnel proposé par Bolland et Gee pour expliquer l'influence de la pression d'O_2 sur la vitesse d'autoxydation.

Le rôle joué par l'autoxydation dans la réaction d'autoxypolymérisation demeure mystérieux. Nous avons vérifié que d'autres catalyseurs d'autoxydation, que des sels de Co ou de Mn, peuvent accélérer la vitesse de séchage. C'est ainsi que les péroxydes, comme le péroxyde de butyle tertiaire

et l'hydropéroxyde de cumène, ajoutés par quantités importantes, permettent de diminuer le temps nécessaire à la formation d'une pellicule d'une épaisseur d'environ 10 mu.

TABLEAU XV

Temps de séchage de l'huile de lin étalée en couche d'une épaisseur de 10 mu. en présence d'hydropéroxyde de cumène, à la température ambiante (15-20°C).

No.	Poids % d'hydropéroxyde	Temps de séchage en heures
1	0	144
2	5	144
3	10	120
4	25	71
5	50	48

On peut constater que les péroxydes utilisés sont beaucoup moins actifs que les sels de Co, lesquels pour une teneur en Co de 0,1 % permettent le séchage en 5-8 heures, dans les mêmes conditions d'ambiance.

L'adjonction de 5 % d'hydropéroxyde de cumène à une huile de lin contenant 0,1 % de Co, n'influe pas sur le temps de siccativation. Ces résultats sont à comparer avec ceux de Dupont et de ses collaborateurs qui ont trouvé que lors de l'autox dation de l'acide abiétique en présence de l'abiétate de cobalt, l'allure autocatalytique de cette réaction est supprimée. Ce qui tend à prouver que les péroxydes formés pendant la réaction n'ont plus d'influence sur la vitesse en présence de 0,1 % de Co.
Pour se rendre compte si l'action exercée par l'hydropéroxyde de cumène, en absence de Co, sur le séchage des couches minces d'huile de lin est due à la catalyse (ou à l'initiation) de la réaction de polymérisation, ou à la catalyse (ou à l'initiation) de la réaction d'autoxydation, nous avons effectué des essais de siccativité de l'huile de lin et de l'huile de bois de Chine à l'abri de l'air.

Pour cela nous avons écrasé quelques gouttes d'huile entre 2 plaques de verre de manière à en obtenir une couche très mince à l'abri de l'air. Nous avons suivi le séchage de l'huile en exerçant de temps en temps une légère pression tangentielle sur la plaque supérieure de manière à obtenir un léger déplacement par rapport à l'autre. On pouvait ainsi constater les changements des propriétés rhéologiques en rapport étroit avec le séchage (accroissement de la viscosité, rigidité du gel de l'huile sèche). Ces essais ont porté sur des huiles de lin et de bois de Chine contenant :

1 / 0,1 % de Co (sous forme de naphténate)
2 / 0,1 % de Co + 5 % d'hydorpéroxyde de cumène
3 / 5 ; 10 ; 25 ; 50 % d'hydropéroxyde de cumène.

Ces essais ont duré 15 jours pendant lesquels nous n'avons pu constater aucun changement indiquant la progression de la réaction de polymérisation (séchage). On peut conclure de ce qui précède que l'autoxydation constitue une condition nécessaire de l'autoxypolymérisation.
Bolland et Koch (46) ont trouvé par analyse spectrale que l'autoxydation du linoléate d'éthyle conduit à un hydropéroxyde insaturé à doubles-liaisons conjuguées.
On voit ainsi que l'autoxydation du linoléate s'accompagne d'une transposition des doubles-liaisons.
Dans ces conditions, on peut supposer que l'autoxypolymérisation des huiles siccatives s'effectue par des réactions d'addition dièniques de Diels-Alder. Les résultats des essais avec l'huile de bois de Chine (donc avec une huile possèdant des doubles-liaisons conjuguées) ont montré que la présence de groupements oxygénés est nécessaire pour que cette réaction ait lieu, à la température ordinaire. On peut admettre que les groupements oxygénés exaltent l'activité philodiènique des doubles-liaisons, comme cela a été indiqué par PRICE (47) au sujet de l'anhydride maléïque.

-.-.-.-.-.-.-.-

CONCLUSIONS

Nous avons indiqué les mécanismes réactionnels proposés par la théorie radicalaire pour expliquer l'action des péroxydes sur différentes réactions de la chimie organique et, principalement sur l'autoxydation.
Nous avons signalé que malgré le nombre important des travaux effectués, bien des aspects de ces réactions restent inexpliqués par cette théorie ou que les explications fournies paraissent inconciliables.
Il nous semble que ces contradictions sont particulièrement évidentes en comparant :

1 / les réactions d'autoxydation des composés non saturés sans doubles-liaisons conjuguées et de ceux à doubles-liaisons conjuguées ;

2 / la décomposition thermique du péroxyde de butyle tertiaire en phase gazeuse et celle à l'état liquide ;

3 / la décomposition induite par le radical triphényle-méthyle du péroxyde de benzoyle en milieu benzènique et la décomposition thermique induite de ce même péroxyde par les radicaux libres qui y prennent naissance en milieu cyclohéxanique ;

4 / le mécanisme réactionnel proposé, conformément à la théorie radicalaire, pour expliquer l'influence exercée par la pression d'O_2 sur la vitesse d'autoxydation et celui que l'on peut déduire du fait que cette vitesse dépend aussi de la surface libre de la substance liquide.

Dans ces conditions, il nous a paru intéressant de reprendre l'hyptohèse déjà ancienne de Jacquemain et Berger et de vérifier si celle-ci permet de fournir une explication satisfaisante concernant l'influence des différents facteurs sur la vitesse de réactiàn d'autoxydation. Conformément à cette hypothèse, nous avons aussi proposé un mécanisme de formation des produits réactionnels obtenus sous l'influence des péroxydes ou par leur décomposition.
D'après cette hypothèse, l'activation des molécules de la chimie organique consiste en leur ionisation conformément à la théorie de Lowry. En milieu liquide les réactions d'associations-dissociations moléculaires sont fréquentes et les substances à moments électriques permanents peuvent, en

s'associant aux molécules réagissantes, favoriser cette ionisation. Ces substances sont, par conséquent, des catalyseurs. En attribuant ce rôle aux péroxydes formés pendant la réaction d'autoxydation, nous avons trouvé la relation suivante pour la vitesse d'absorption d'oxygène :

$$v = k_1 + k_2X - k_3X^2$$

où

k_1 = constante de la réaction non catalysée

k_2 et k_3 = constante de la réaction catalysée (positives ou négatives)

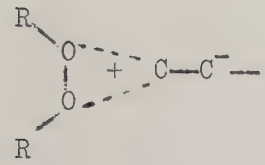
et où X représente la fraction molaire d'O_2 absorbée.

L'équation ci-dessus est en accord avec les résultats expérimentaux de Jacquemain concernant l'autoxydation du diméthyle 2,4-pentadiène 1,3 à différentes températures et à pression d'O_2 de 1 atmosphère. Compte tenu de l'observation de Louette selon laquelle la vitesse de l'autoxydation d'une quantité constante d'hydrocarbure dépend de la surface libre de ce liquide, nous avons admis que c'est la quantité d'O_2 absorbée à cette surface qui détermine la vitesse. La formule de Langmuir nous a permis de définir cette quantité d'O_2 absorbée comme une fonction de la pression. Ainsi en tenant compte de cette pression nous avons obtenu l'équation de vitesse suivante :

$$v = (k_2X - k_3X^2)\frac{P_{O_2}}{P_{O_2} + q}$$

ce qui est en accord à la fois avec les résultats expérimentaux de Jacquemain qu'avec ceux de Bolland et Gee concernant l'autoxydation du linoléate d'éthyle à différentes pressions d'O_2.

Nous avons admis que l'association péroxyde-hydrocarbure se présente sous la forme d'un ion complexe oxonium et que cet ion se trouve dans un état mésomère. L'énergie de résonnance qui en résulte favorise cette ionisation, d'où résulte l'action catalytique du péroxyde. On peut représenter ce complexe par :



Nous avons montré que ces composés d'addition permettent d'expliquer :

1 / l'action des péroxydes sur la fixation des hydracides sur les hydrocarbures non saturés (inversion de la règle de Markovnikow) ;

2 / la formation des différents composés chimiques lors de la décomposition du péroxyde de benzoyle dans le cyclohexane ou dans le cyclohexène ;

3 / et que, probablement, tous les catalyseurs de polymérisation vinylique et de vulcanisation sont des composés susceptibles de former des ions complexes mésomères.

4 / la cinétique de l'autoxydation des hydrocarbures non saturés à doubles-liaisons conjuguées et non conjuguées.

CONCLUSIONS GENERALES

Le but de ce travail était l'étude des mécanismes de deux réactions très importantes de la chimie des huiles siccatives : la polymérisation thermique et l'autoxydation.

Ce n'est pas la première fois que ces objectifs furent envisagés et de très nombreuses recherches leur ont été consacrées.

L'autoxydation, surtout depuis les célèbres travaux de Moureu et Dufraisse, et - corrélativement - la catalyse péroxydique, ont suscité la curiosité de nombreux chimistes et pas des moindres.

L'observation de quelques phénomènes inexpliqués ou même, inexplicables par les théories, qui ont cours actuellement, m'a convaincu de l'utilité de rechercher la représentation des mécanismes réactionnels obviant, à mon avis, à ces défauts.

Pour y arriver, dans le cas de la polymérisation thermique, j'ai suivi une voie qui m'a semblé presque inexplorée jusqu'à ce jour. C'est ainsi que l'étude viscosimétrique en a été entreprise, en particulier par l'établissement de la relation mathématique entre la variation de la viscosité et la cinétique de la réaction.

En assimilant l'huile de lin à une substance idéale polyfonctionnelle, se polymérisant par dimérisations successives et en supposant que la vitesse de réaction ne dépende que du nombre (N) des molécules présentes dans l'unité de volume, il a été possible de trouver les fonctions reliant les poids moléculaires moyens pondéraux (m) et en nombre (M), de même que l'expression mathématique de $m = f(N)$.

D'autre part, en admettant que le rapport $\frac{d\eta}{\eta}$ de la variation de

la viscosité sur la viscosité pendant l'intervalle de temps dt très court, représente, conformément à la loi d'Einstein, la viscosité spécifique du dimère formé dans le monomère, on trouve les égalités :

$$\frac{d\eta}{\eta} = \frac{-k_1 dN}{N} = \frac{k_2 dM}{M} = k_3 dm = k_4 dt$$

De la règle empirique de von Mikusch, sur la viscosité des mélanges de standolies, on peut déduire les mêmes relations et elle en constitue, de ce fait, la preuve expérimentale.

Les résultats expérimentaux permettent de conclure, en utilisant les équations ci-dessus, que la polymérisation thermique de l'huile de lin à 280° C, a une allure mono-moléculaire. Au dessus de cette température, sa cinétique est intermédiaire entre celles mono et bi-moléculaire, semblable en cela, quoique plus lente, à la standolisation des huiles de bois de Chine et d'Oïticica. Ceci est en accord avec le schéma réactionnel proposé par Kappelmeier.

Finalement, après avoir vérifié que l'hypothèse de Guzmann, sur la variation de la viscosité des liquides en fonction de la température absolue (T), est applicable à l'huile de lin et à ses dérivés de polymérisation, il a été possible de trouver l'expression mathématique de la fonction : $\eta = f(T ; m)$. Ainsi par la variation de la viscosité en fonction de la température, on a pu déterminer les masses molaires de quelques standolies.

Si la recherche du mécanisme réactionnel de la polymérisation thermique par des voies nouvelles était relativement aisée, il n'en est pas de même pour celui de l'autoxydation et de la catalyse péroxydique.

L'étude des ces phénomènes couvre un domaine très vaste et dépasse de beaucoup les dimensions d'une thèse.

Les publications presque innombrables concernant ce sujet rendent difficile l'apport de renseignements expérimentaux nouveaux.

Il me semble, dans ces conditions, que c'est uniquement par l'utilisation des données de la littérature que l'on pouvait atteindre le but envisagé.

Pour cela, il a été vérifié, premièrement "l'homogénéité" de la théorie radicalaire admise actuellement. Autrement dit, il a été examiné dans quelle mesure cette théorie est ou doit être appropriée aux données expérimentales et s'il n'y avait pas de contradictions entre ces différentes adaptations. Quelques cas d'incompatibilités théoriques, qui m'ont paru particulièrement significatifs, ont été exposés.

En utilisant les résultats expérimentaux de Jacquemain, le mécanisme réactionnel proposé est conforme à l'hypothèse de Jacquemain et Berger. On admet ainsi l'existence d'un complèxe ionique entre le péroxyde et la substance réagissante. L'action catalytique des péroxydes serait due à la formation de ces ions.

On peut de même expliquer ainsi l'inversion de la règle de Markovnikow lors de la fixation des hydracides sur les hydrocarbures oléfiniques en présence de péroxydes.

On arrive ainsi à la conclusion que la différence principale entre cette hypothèse et la théorie radicalaire consiste en la définition de la substance réactive : composés ioniques, à valences complètes, dans le premier cas et radicaux libres ou atomes, à valences incomplètes, dans le deuxième cas.

Or, d'après les idées actuelles, la décomposition spontanée et lente des péroxydes en milieu liquide produit des radicaux libres. Ce point très important restait encore à vérifier. Par conséquent, conformément à la méthode utilisée, on a comparé les résultats expérimentaux (trouvés dans la littérature chimique) de la décomposition thermique de quelques péroxydes dans différents milieux et conditions.

On en a conclu que les composés primaires, issus directement de leur décomposition sont préférentiellement à valences complètes, soit stables (covalentes), soit de transition et instables (ioniques).

Corrélativement, on peut aussi dire que les radicaux réagissants, provenant des péroxydes, se trouvent non pas à l'état libre, mais seulement à l'état potentiel et, ainsi, ne constituent pas des entités cinétiques.

-.-.-.-.-.-.-.-.-.-

Références bibliographiques

(1) G. NEDEY - Peintures, Vernis, Encres d'Imprimerie - Presses Documentaires, éd. 1955.

(2) KAPPELMEIER - Farben Ztg., (1933), 38, 1018.

(3) J. PETIT - Pigm. Peint. Vern., (1946), 22, 3.

(4) PASCHKE et WHEELER - J. Amer. Oil Chemist's Soc., (1955), 32, 469.

(5) RUSHMAN et SIMPSON - Trans. Faraday Soc., (1955), 51, 230.

(6) D. CANNEGIETER - Paint Oil et Chem. Rev., (1947), 110, 17.

(7) P. SIGWALT - Bull. Soc. Chim. Fr., (1955), 1643.

(8) SUTTON - J. Amer. Oil Chemist's Soc., (1953), 30, 168.

(9) PRICE - Les mécanismes des réactions de la double liaison carbone-carbone Dunod, (1951), 44.

(10) R. JACQUEMAIN et J. BERGER - C.R. Acad. Sc., (1947), 225, 698.

(11) P. SIGWALT - Bull. Soc. Chim. Fr., (1955), 1643.

(12) CHIS CHIN - J. Chem. Soc. Japan (Ind. Chem. Sect.)., (1950), 53, 281.

(13) J. BERGER - Bull. Soc. Chim. Fr., (1953), 511.

(14) E. DARMOIS - L'état liquide de la matière - Albin Michel, (1943), 202.
GUZMAN - Soc. Esp. Fisica y Quimica, (1913), 11, 353.

(15) CH. DUFRAISSE - Catalyse d'autoxydation - Traité de Chimie Organique publié sous la direction de V. GRIGNARD. Masson et Cie, (1936), II, 1146.

(16) G. DUPONT et ses collaborateurs - Bull. Soc. Chim., (1930), 47 et suiv.

(17) J.L. BOLLAND et G. GEE - Trans. Faraday Soc., (1946), 42, 236.

(18) J.L. BOLLAND - Proc. Roy. Soc., (1946), 186, 218.

(19) R.JACQUEMAIN et J. BERGER - C.R. Acad. Sc., (1948), 227, 512.

(20) A.V. TOBOLSKY et R.B. MESROBIAN - Organic peroxides - Interscience Publishers, (1954), 57.

(21) H. HOCK und F. DEPKE - Chem. Ber., (1951), 84, 349.

(22) H. HOCK und F. DEPKE - Chem. Ber., (1951), 84, 356.

(23) R. JACQUEMAIN - Thèse Sc. Paris, (1943).

(24) M. LOUETTE - Thèse Besançon, (1961).

(25) H. MARK, T. ALFREY et R.B. MESROBIAN - Etat actuel de la chimie et de la physique des molécules géantes.
Masson et Cie, (1950), 407.

(26) G. GEE - Trans. Faraday Soc., (1936), 32, 187.
(27) R. JACQUEMAIN et J. BERGER - Bull. Soc. Chim. Fr., (1946), 356.
(28) A.V. TOBOLSKY et R.B. MESROBIAN - Organic Peroxides - Interscience Publishers, (1954), 76.
(29) A.V. TOBOLSKY et R.B. MESROBIAN - Organic Peroxides - Interscience Publishers, (1954), 87.
(30) E.R. BELL, F.F. RUST et W.E. VAUGHAN - J. Am. Chem. Soc., (1950), 72, 337.
(31) J. EGGERT et L. HOCK - Traité de Chimie Physique - DUNOD, (1946), II, 350.
(32) E. DARMOIS - L'état liquide de la matière - Albin Michel, 1943, 72.
(33) H. MARK, T. ALFREY et R.B. MESROBIAN - Molécules géantes - Masson et Cie, (1950), 439.
(34) L.B. MORGAN - Trans. Faraday Soc., (1946), 52, 169.
(35) H. MARK, T. ALHEY et R.B. MESROBIAN - Molécules géantes - Masson et Cie, (1950), 461.
(36) T.M. LOWRY - Bull. Soc. Chim. Fr., (1924), 35, 815.
(37) A.V. TOBOLSKY et R.B. MESROBIAN - Organic Peroxides - Interscience Publishers, (1954), p. 136-137.
(38) E.H. FARMER et S.E. MICHAEL - J. Chem. Soc., (1942), 513.
(39) CH. C. PRICE - La double liaison carbone - carbone - Dunod, (1951), 73.
(40) M.S. MATHESON - J. Chem. Phys., (1945), 13, 584.
(41) A.V. TOBOLSKY et R.B. MESROBIAN - Organic Peroxides - Interscience Publishers, (1954), 63.
(42) J. H. RALEY, F.F. RUST et W.E. VAUGHAN - J. Am. Chem. Soc., (1948), 70-88, 1336.
(43) P.H. HERMANS et J. VAN EYK - J. Polymer Sci., (1946), 407.
(44) G. GENIN et M. PIVRON - Les Peintures et les Vernis - Dunod, (1931), 37.
(45) CH. DUFRAISSE - Catalyse d'autoxydation - Traité de Chimie Organique publié sous la direction de V. GRIGNARD. Masson et Cie, (1936), II, 1159.
(46) J. L. BOLLAND et H.P. KOCH - J. Chem. Soc., (1945), 445.
(47) CH. C. PRICE - La double liaison carbone - carbone - Dunod, (1951), 45.

-.-.-.-.-.-.-.-.-.-